Synthese und Eigenschaften von Dihydropentalenen

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Alfred Pauli
aus Tuttlingen

1986

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543904_0026

Synthese und Eigenschaften von Dihydropentalenen

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Alfred Pauli
aus Tuttlingen

1987

Tag der mündlichen Prüfung	27. Mai 1986
Dekan	Prof. Dr. K.-A. Kovar
1. Berichterstatter	Prof. Dr. H. Meier
2. Berichterstatter	Prof. Dr. E. Bayer

Der Inhalt dieser Arbeit ist auszugsweise veröffentlicht unter:

- H. Meier, A. Pauli, H. Kolshorn
  Nouv. J. Chim., 1986 ...
  "Dihydropentalene"

- H. Meier, H. Kolshorn, A. Pauli, N. Hanold
  Chem. Ber. Veröffentlichung in Vorbereitung
  "Dihydropentalene"

- A. Pauli, H. Meier
  Chem. Ber. Veröffentlichung in Vorbereitung
  "Isomerisierungen von Dihydropentalenen und Tetracyanoethylen - Abfangreaktionen"

- A. Pauli, H. Meier
  Chem. Ber. Veröffentlichung in Vorbereitung
  "Tetrahydropentalene"

- A. Pauli, H. Meier
  Chem. Ber. Veröffentlichung in Vorbereitung
  "Cycloadditionsreaktionen von 1,2-Dihydropentalen"

Herrn Prof. Dr. Herbert Meier danke ich recht herzlich für die großzügige Förderung dieser Arbeit, die fruchtbaren Diskussionen und die wertvollen Anregungen und Ratschläge.

Allen meinen Freunden und Kollegen im Arbeitskreis möchte ich sehr herzlich danken für ihre Kameradschaftlichkeit und die gute Zusammenarbeit im Labor.

Mein besonderer Dank gilt Anita, Heinz, Norbert und Wolfgang für die Geduld bei den oftmals Nächte dauernden NMR-Messungen, sowie Rudi, der mir immer mit Rat und Tat zu Seite stand.

Meinen Eltern

und Eva

Inhaltsverzeichnis

		Seite
1.	Einleitung und Problemstellung	1
2.	Hydrierte Pentalene	15
2.1	Tetrahydropentalene	16
2.2	Dihydropentalene	17
3.	Synthesen der Dihydropentalene	22
3.1	Synthesen von 1,2-Dihydropentalen	22
3.2	Nebenreaktion der 1,2-Dihydropentalensynthese	26
3.2.1	Reaktion zu Tetrahydropentalenen	26
3.2.2	Reaktion zu t.-Butyl-tetrahydropentalenen	32
3.3	Synthesen von 1,5-Dihydropentalen	35
3.4	Synthesen von 1,6a-Dihydropentalen	40
3.5	Synthesen von 1,4- und 1,6-Dihydropentalen	42
4.	Isomerisierungen des 1,2-Dihydropentalens	46
4.1	Thermische Isomerisierungen	46
4.1.1	Fluß-Pyrolyse von 1,2-Dihydropentalen	46
4.1.2	Blitz-Vakuum-Thermolyse des 1,2-Dihydropentalens	48
4.2	Katalytische Isomerisierung des 1,2-Dihydropentalens	50
4.3	Zusammenfassung der Dihydropentalenisomerisierungen	52
5.	Additionsreaktionen von 1,2-, 1,4-, 1,5- und 1,6-Dihydropentalen mit Tetracyanoethylen	57

5.1 Addition von TCNE an 1,2-Dihydropentalen 59
5.1.1 Synthese von 4,4,5,5-Tetracyanotricyclo-[5.3.0.$0^{3,6}$]deca-1,7-dien **115** 59
5.1.2 Spektroskopische Charakterisierung 60
5.2 Addition von TCNE an 1,4-Dihydropentalen 61
5.2.1 Synthese von 8,8,9,9-Tetracyanotricyclo-[5.2.1.$0^{1,5}$]deca-2,5-dien **116** 61
5.2.2 Spektroskopische Charakterisierung 62
5.3 Addition von TCNE an 1,6-Dihydropentalen 63
5.3.1 Synthese von 8,8,9,9-Tetracyanotricyclo-[5.2.1.$0^{3,7}$]deca-2,4-dien **117** 63
5.3.2 Spektroskopische Charakterisierung 63
5.4 Addition von TCNE an 1,5-Dihydropentalen 64
5.4.1 Synthese von 5,5,6,6,9,9,10,10-Octacyano-tetracyclo[6.2.1.$1^{4,7}$.$0^{3,8}$]dodec-2-en **119** 64
5.4.2 Spektroskopische Charakterisierung 65

6. Addition von N-Phenyltriazolindion an 1,5-Dihydropentalen 67
6.1 Synthese von 7,14-Diphenyl-5,7,9,12,14,16-hexaazahexacyclo[9.5.1.$1^{4,10}$.$0^{3,11}$.$0^{5,9}$.$0^{12,16}$]-octadec-2-en-6,8,13,15-tetraon **122** 67
6.2 Spektroskopische Charakterisierung 68

7. Cycloadditionen an 1,2-Dihydropentalen 70
7.1 Cycloaddition von Tropon an 1,2-Dihydro-pentalen 70

7.1.1 Synthese von Hexacyclo-[12.3.2.1^{2,9}.1^{2,13}.1^{3,8}.0^{10,21}]docosa-4,6,10^{21},15,18-pentaen-17,22-dion **126** 70
7.1.2 Spektroskopische Charakterisierung 73
7.1.3 Synthese von Hexacyclo-[13.3.2.1^{3,11}.1^{4,9}.0^{2,10}.0^{10,14}]docosa-5,7,11^{21},16,19-pentaen-18,22-dion **127** 76
7.1.4 Spektroskopische Charakterisierung 77
7.2 Cycloaddition von N-Phenylmaleinimid an 1,2-Dihydropentalen 79
7.2.1 Synthese von 4-Phenyl-4-azatetracyclo-[5.4.2.0^{1,8}.0^{2,6}]trideca-8,12-dien-3,5-dion **129** 79
7.2.2 Spektroskopische Charakterisierung 80
7.3 Cycloaddition von Tetracyclon an 1,2-Dihydropentalen 81
7.3.1 Synthese von 1,2,3,4-Tetraphenyltetracyclo-[8.2.1.0^{5,12}.0^{7,11}]trideca-2,6,10-trien-13-on **131** 81
7.3.2 Spektroskopische Charakterisierung 82

8. Zusammenfassung 84

9. Experimenteller Teil 92
9.1 Allgemeines 92
9.2 Synthese von 1,2-Dihydropentalen 92
9.2.1 Synthese von 2-Propinal **95** 92
9.2.2 Synthese von 3-Dimethylaminoacrolein **96** 93

9.2.3 Synthese von 6-(2'-Dimethylamino-vinyl)-fulven 97 93
9.2.4 Synthese von 3-Dimethylamino-1,2-dihydropentalen 98 94
9.2.5 Synthese von 1,2-Dihydropentalen 53 95
9.3 Synthese der Tetrahydropentalene 80 und 87 96
9.3.1 Synthese aus 3-Dimethylamino-1,2-dihydropentalen 96
9.3.2 Synthese aus 3-Deuterio-1,2-dihydropentalen 98
9.4 Synthese der t.-butyl-substituierten Tetrahydropentalene 100, 101a und 101b 98
9.5 Synthese von 1,5-Dihydropentalen 56 102
9.6 Synthese von 1,4- und 1,6-Dihydropentalen 55 und 57 104
9.7 Isomerisierungen von 1,2-Dihydropentalen 105
9.7.1 Pyrolyse des 1,2-Dihydropentalens 53 105
9.7.1.1 Flußpyrolyse 105
9.7.1.2 Blitz-Vakuum-Thermolyse 105
9.7.2 Katalytische Isomerisierung von 1,2- und 1,5-Dihydropentalen 106
9.8 Addition von Tetracyanoethylen an Dihydropentalene 107
9.8.1 Addition an 1,2-Dihydropentalen zum Addukt 115 107
9.8.2 Addition an 1,4- 1,6- und 1,5-Dihydropentalen zu den Monoaddukten 116 und 117 bzw. zum Bisaddukt 119 109

9.9 Addition von N-Phenyltriazolindion an 1,5-Dihydropentalen zum Bisaddukt 122 113

9.10 Addition von Tropon 123 an 1,2-Dihydropentalen 53 115

9.10.1 Synthese des Bisadduktes 126 115

9.10.2 Synthese des Bisadduktes 127 118

9.11 Addition von N-Phenylmaleinimid 128 an 1,2-Dihydropentalen 53 zum Addukt 129 121

9.12 Addition von Tetracyclon 130 an 1,2-Dihydropentalen 53 zum Addukt 131 123

10. Literaturverzeichnis 126

1. Einleitung und Problemstellung

Kohlenwasserstoffe mit der Summenformel C_nH_n stoßen bei präparativen und theoretischen Chemikern auf großes Interesse. Mit Beginn der sechziger Jahre setzte eine bis heute anhaltende stürmische Entwicklung auf dem Gebiet der C_8H_8 - Verbindungen ein, einer "Familie", deren Wurzeln bis ins 18. Jahrhundert zurückreichen.

Ein erster Hinweis auf Styrol **24** findet sich in einem 1786 veröffentlichten "Dictionary of Practical and Theoretical Chemistry". Viel später isolierte M. Bonastre Styrol (er nannte es Styracin) aus einer Probe Storax (Styrax), dem Wundbalsam des mit der Platane verwandten Baumes Liquidambar orientalis, und veröffentlichte seine Arbeiten im Jahre 1831. Den Namen Styrol erhielt die energieärmste C_8H_8 - Verbindung 1839 von dem Berliner Apotheker Simon [1,2].

Letztlich ebenfalls pflanzlichen Ursprungs ist das Cyclooctatetraen (COT) **16**, das 1911 von R. Willstätter aus Pseudopelletierin, einem Alkaloid aus der Rinde des Granatapfelbaumes, gewonnen wurde [2,3]. Die von Willstätter angenommene Konstitution war lange Zeit heftig umstritten und wurde erst 1940 durch W. Reppe endgültig bestätigt [4].

Einen Überblick über die bis heute bekannten Mitglieder der C_8H_8 - Familie sollen die Abbildungen 1 - 6 geben.

Die offenkettigen C_8H_8 - Verbindungen der Abbildung 1.1 sind präparativ schwer zugänglich und durch ihren hohen Ungesättigtheitsgrad sehr labil. So waren bis 1959 le-

diglich 1,3,5-Octatrien-7-in **2** [5] und 1,3,7-Octatrien-5-in **3** [5] bekannt.

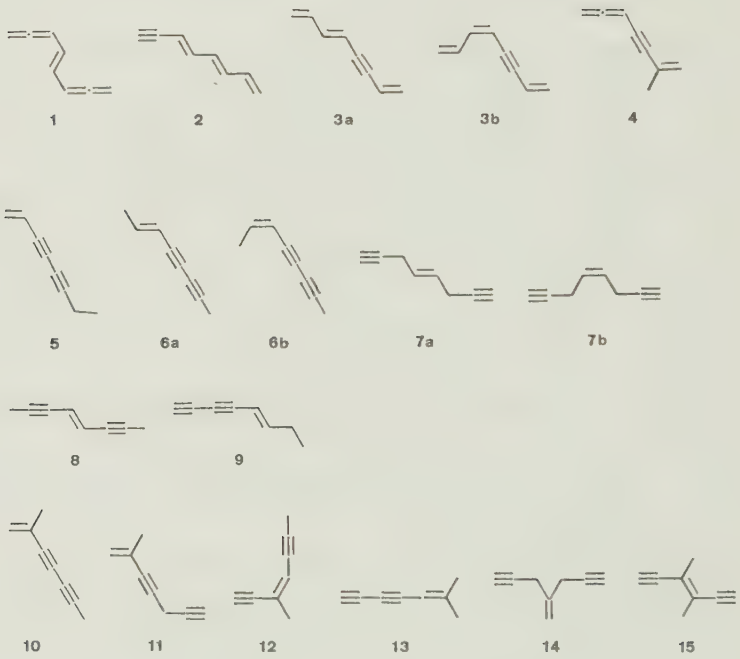


Abb. 1.1 : Offenkettige C_8H_8 - Isomere

Die sechziger und abgeschwächt auch noch die siebziger Jahre brachten eine wahre Flut von azyklischen C_8H_8 - Verbindungen hervor, stimuliert von der starken Forschungstätigkeit auf dem Gebiet der Polymeren. Es handelt sich um 6-Methyl-1,2,6-heptatrien-4-in **4** [7], 1-

Octen-3,5-diin 5 [8], 2-Octen-4,6-diin 6 [8], 4-Octen-1,7-diin 7 [9], 4-Octen-2,6-diin 8 [10], 5-Octen-1,3-diin 9 [8], 2-Methyl-1-hepten-3,5-diin 10 [11], 2-Methyl-1-hepten-3,6-diin 11 [12], 6-Methyl-5-hepten-1,3-diin 13 [13], 4-Methylen-1,6-heptadiin 14 [14] und 3,4-Dimethyl-3-hexen-1,5-diin 15 [15]. Die beiden jüngsten offenkettigen C_8H_8 - Verbindungen stammen aus dem Jahre 1981 und sind 3-Methyl-3-hepten-1,5-diin 12 [16] sowie 1,2,4,6,7-Octapentaen 1 [17], das nur indirekt nachgewiesen werden konnte.

Abbildung 1.2 zeigt die monozyklischen C_8H_8 - Verbindungen, geordnet nach abnehmender Ringgröße. Neben dem schon erwähnten 1,3,5,7-Cyclooctatetraen (COT) 16 findet sich in der Gruppe der Achtringe das 1,2,4,6-Cyclooctatetraen 17, das allerdings sofort dimerisiert [18], sowie die Reihe der gespannten zyklischen Alkine 1,3-Cyclooctadien-5-in 18 [19] (als Abfangprodukt), 1,3-Cyclooctadien-6-in 19 [20], 1,5-Cyclooctadien-3-in 20 [21], 1,6-Cyclooctadien-3-in 21 [22] (als Abfangprodukt) und 1,5-Cyclooctadiin 22 [23]. Das 7-Methylen-1,3,5-cycloheptatrien 23 [24] (Heptafulven) als Siebenringvertreter wird gefolgt vom wohlbekannten Styrol 24, das die Sechsringklasse anführt. Darin enthalten sind das 1-Ethinyl-1,3-cyclohexadien 25 [25], das 2-Ethinyl-1,3-cyclohexadien 26 [26], das 5-Ethinyl-1,3-cyclohexadien 27 [27], das p-Xylylen 28 [28], das o-Xylylen 29 [29] (als Abfangprodukt) und das Arin 2,3-Dimethyl-1,3-cyclohexadien-5-in 30 [30] (ebenfalls als Abfangprodukt).

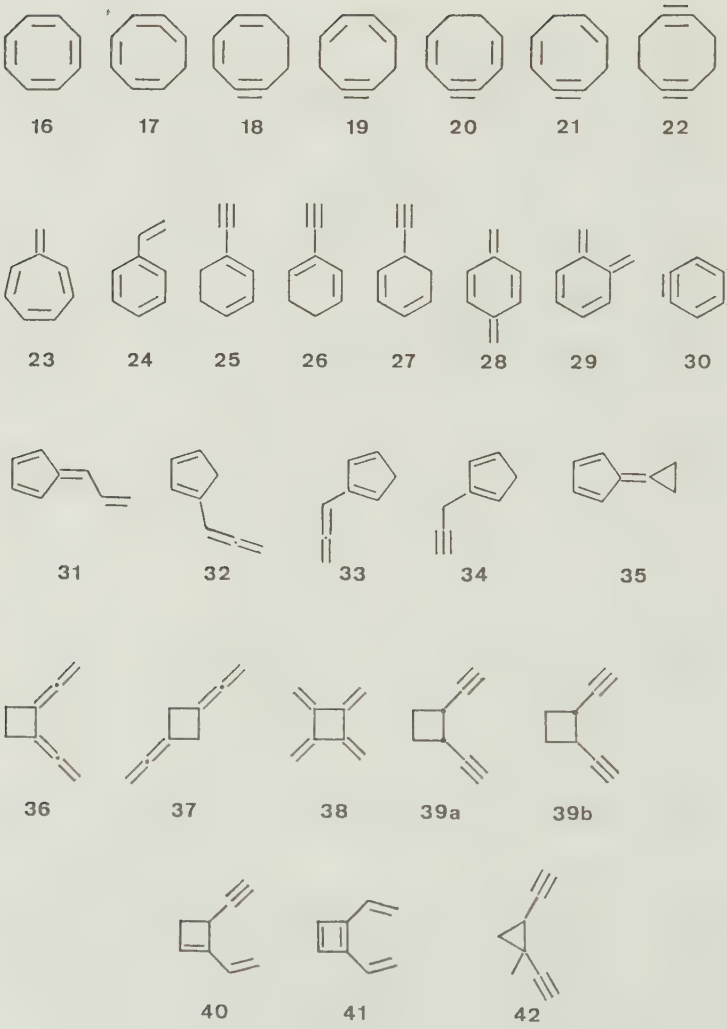


Abb. 1.2 : Monozyklische C_8H_8 - Verbindungen

In der Fünfringreihe befinden sich die Fulvene 6-Vinylfulven 31 [31] und 6-Cyclopropylfulven 35 [32], die Allene 1- und 2-(1,2-Propadienyl)-1,3-cyclopentadien 32 [17] und 33 [17] (beide als Abfangprodukte) und das 2-(2-Propinyl)-1,3-cyclopentadien 34 [33]. Die Vierringmonozyklen enthalten die Bisallene 1,2- bzw. 1,3-Diethylidencyclobutan 36 [34] und 37 [34], das [4] - Radialen 38 [35], das 1,2-Diethinylcyclobutan 39 [36], das 1-Vinyl-4-ethinylcyclobuten 40 [37] sowie das 1,2-Divinyl-1,3-cyclobutadien 41 [38]. Das 1,2-Diethinyl-1-methylcyclopropan 42 [39] schließt die Reihe der monozyklischen C_8H_8 - Kohlenwasserstoffe.

Zu den bizyklischen C_8H_8 - Isomeren der Abbildung 1.3 zählen das Bicyclo[5.1.0]oct-2-en-4-in 43 [40], das Bicyclo[5.1.0]octa-2,4,8-trien 44 [41] und das Bicyclo[3.2.1]octa-2,3,6-trien 45 [42,52], die alle drei nur in Form ihrer Abfangprodukte bekannt sind. Bicyclo[2.2.2]octa-2,5,7-trien 46 [43] (Barrelen) ist stabil. Weitere Isomere sind Bicyclo[4.2.0]octa-1,3,5-trien 47 [44] (Benzocyclobuten), Bicyclo[4.2.0]octa-1,5,7-trien 48 [45], Bicyclo[4.2.0]octa-2,4,7-trien 49 [46] (das Valenzisomere des COT), das instabile Bicyclo[4.2.0]octa-1,2,4-trien 50 [19], 2-Methylbicyclo[4.1.0]hepta-1,3,5-trien 51 [47] und 3-Methyl-bicyclo[4.1.0]hepta-1,3,5-trien 52 [47]. Aus der Reihe der Dihydropentalene sind 1,2- und 1,5-Dihydropentalen 53 [48] und 56 [49] stabil, 1,4-, 1,6- und 1,6a-Dihydropentalen 55 [50], 57 [51] und 58 [50] sind in Form von Abfangprodukten bekannt, während für das 1,3a-Dihydropentalen 54 bisher kein

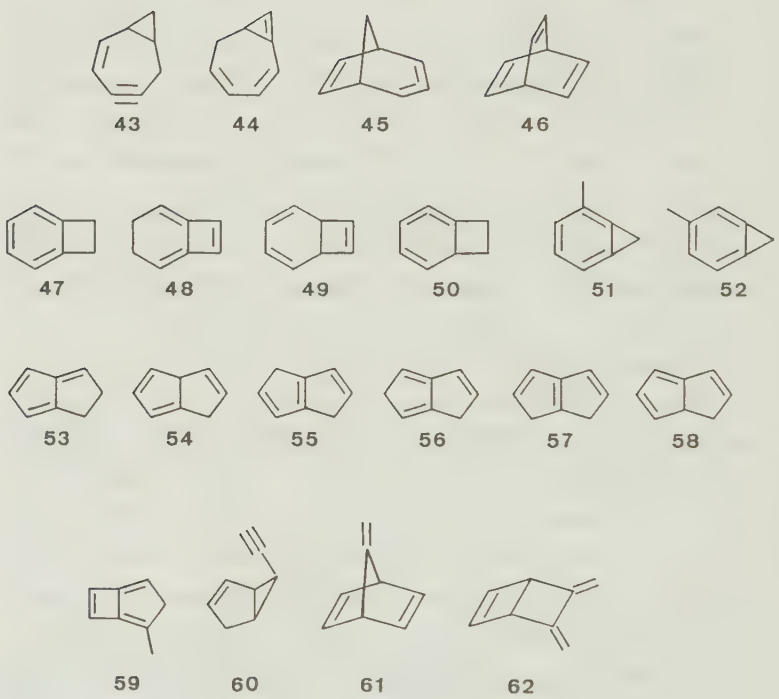
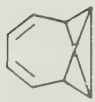


Abb. 1.3 : Bizyklische C_8H_8 - Verbindungen

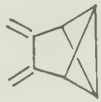
Nachweis existiert. Die Bizyklen werden durch 2-Methylbicyclo[3.2.0]hepta-1,4,6-trien 59 [39], 6-Ethinylbicyclo[3.1.0]hex-2-en 60 [52], 7-Methylenbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien 61 [53] und 5,6-Bis(methylen)bicyclo[2.2.0]hex-2-en 62 [54] ("Dewar-o-Xylylen") vervollständigt.

Abbildung 1.4 zeigt die fünf trizyklischen C_8H_8 - Kohlenwasserstoffe Tricyclo[5.1.0.0^{2,8}]octa-3,5-dien **63** [55] (Octavalen), 2a,2b,4a,4b-Tetrahydrocyclopropa[cd]pentalen **64** [56] (Semibullvalen), 3,4-Bis(methylen)tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan **65** [57], Tricyclo[3.3.0.0^{2,6}]octa-3,7-dien **66** [58], das bei Raumtemperatur zu Semibullvalen isomerisiert, sowie syn- und anti-Tricyclo[4.2.0.0^{2,5}]-octa-3,7-dien **67** [59], die formalen Dimeren des Cyclobutadiens.



63

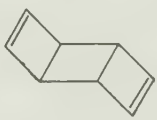
64



65

66

67a

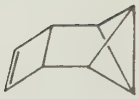


67b

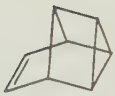
Abb. 1.4 : Trizyklische C_8H_8 - Kohlenwasserstoffe

Tetra- und pentazyklische C_8H_8 - Spezies sind in Abbildung 1.5 dargestellt. Es handelt sich um 3-Methylen-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan **68** [53,60] (3-Methylen-quadricyclan), Tetracyclo[4.2.0.0^{2,4}.0^{3,5}]oct-7-en **69** [61], Tetracyclo[3.3.0.0^{2,4}.0^{3,6}]oct-7-en **70** [62], Pentacyclo[3.3.0.0^{2,4}.0^{3,7}.0^{6,8}]octan **71** [63] (Cunean) und Pentacyclo[4.2.0.0^{2,5}.0^{3,8}.0^{4,7}]octan **72** [64] (Cuban).

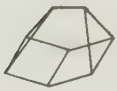
68



69



70



71

72

Abb. 1.5 : Tetra- und pentazyklische C_8H_8 - Isomere

Zum Schluß seien noch die Spiroverbindungen Spiro[3.4]octa-1,5,7-trien 73 [65], das bei -10°C zu 6-Vinylfulven 31 isomerisiert und als Abfangprodukt charakterisiert wurde, 1-Methylenspiro[2.4]hepta-4,6-dien 74 [66] und Dispiro[2.0.2.2]octa-1,5-dien 75 [67] erwähnt (Abbildung 1.6).

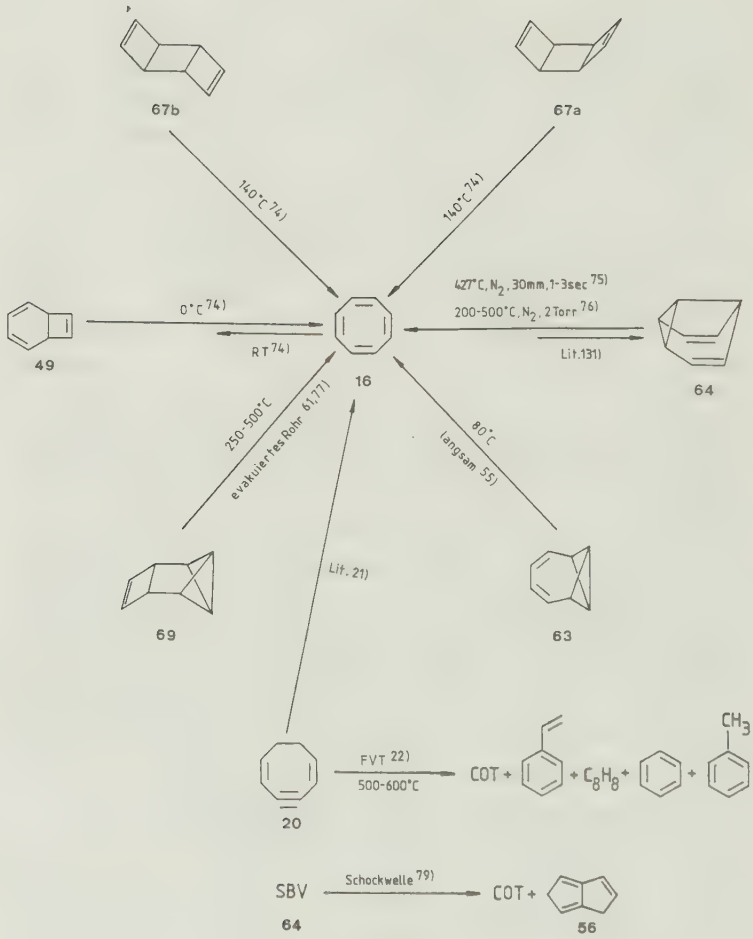
73

74

75

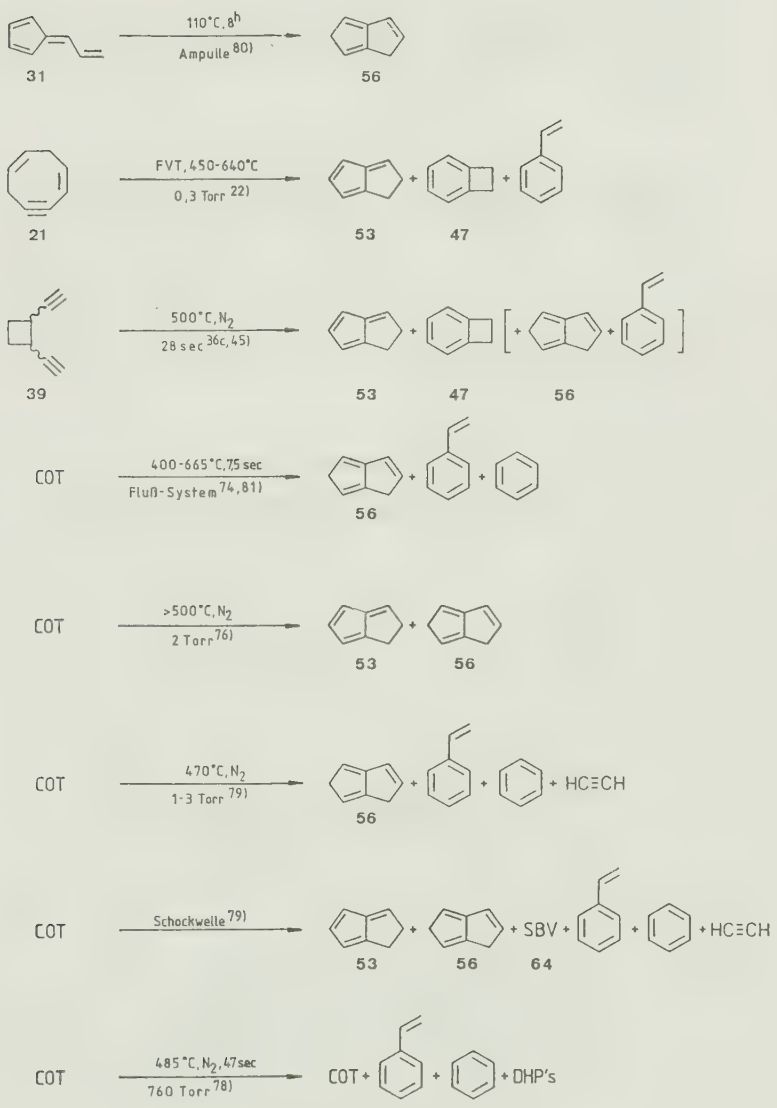
Abb. 1.6 : Spiro - C_8H_8 - Verbindungen

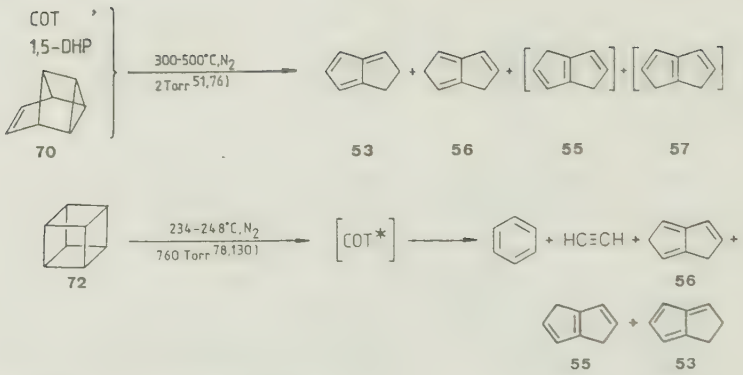
Um die verwandtschaftlichen Beziehungen der C_8H_8 - Familienmitglieder untereinander darzustellen, eignet sich das Konzept der Energiehyperfläche [68]. Hierbei wird die innere Energie eines Moleküls in Abhängigkeit aller seiner x Freiheitsgrade dargestellt. Der dabei aufgespannte (x + 1)-dimensionale Raum entzieht sich allerdings der Anschauung. Beschränkt man sich auf zwei variable Koordinaten, so ergibt sich eine Fläche mit Bergen und Tälern. In jeder Talsohle befindet sich, entsprechend seiner inneren Energie, eine C_8H_8 - Spezies. Über einen Bergsattel kann man nur unter Aufwendung der Aktivierungsenergie in ein benachbartes Tal gelangen. Ein solcher Übergang entspricht einer intramolekularen Isomerisierung. Um die Energiehyperfläche auszuloten, müssen die inneren Energien der Moleküle gemessen oder berechnet und möglichst viele Isomerisierungen beobachtet werden. Für diese Aufgabe hat sich besonders die Vakuum-Blitz-Thermolyse [69-73] (FVT = flash vacuum thermolysis) bewährt. Dabei ist durch die experimentellen Bedingungen die monomolekulare, d. h. intramolekulare Reaktion gewährleistet. Die Schemata auf den folgenden Seiten sollen einen Überblick über thermische Isomerisierungen auf der C_8H_8 - Hyperfläche geben.



Schema 1.1 : Pyrolysen, die zum Cyclooctatetraen führen

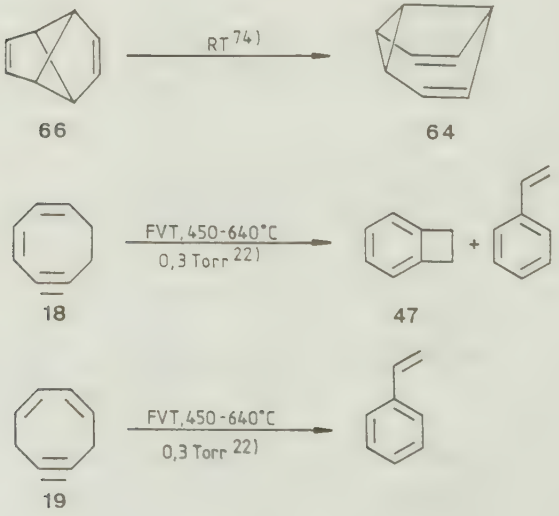
Schema 1.2 : Pyrolysen, die zu Dihydropentalenen führen

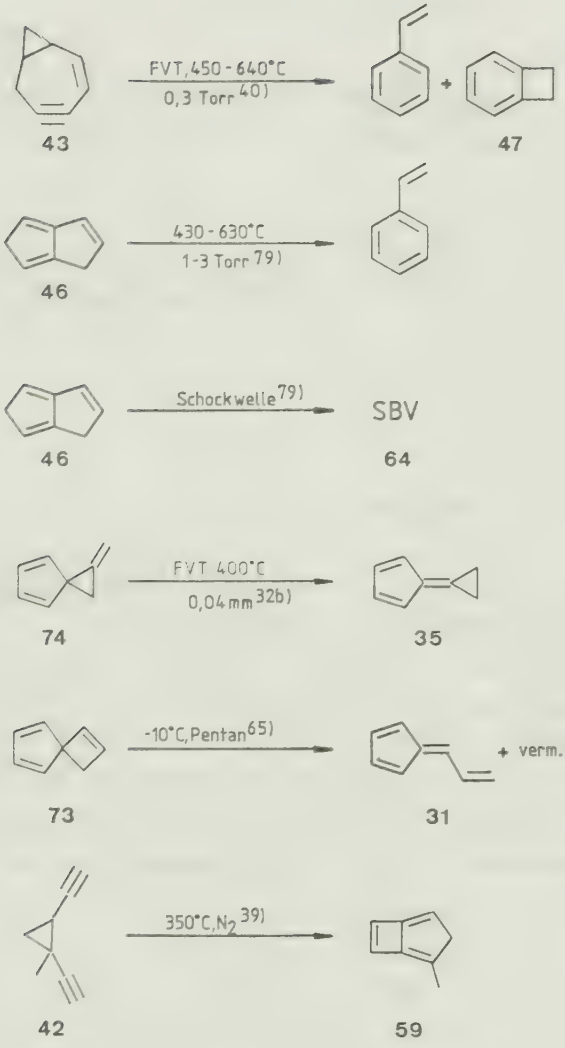




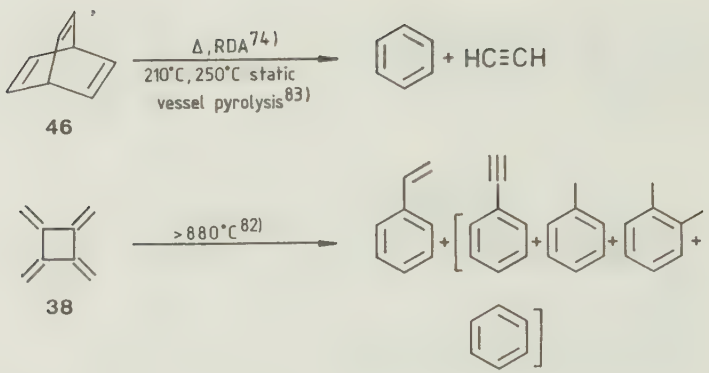
Schema 1.2 (Fortsetzung)

Schema 1.3 : Sonstige Pyrolysen, die zur Isomerisierung auf der C_8H_8 - Hyperfläche führen





Schema 1.3 (Fortsetzung)



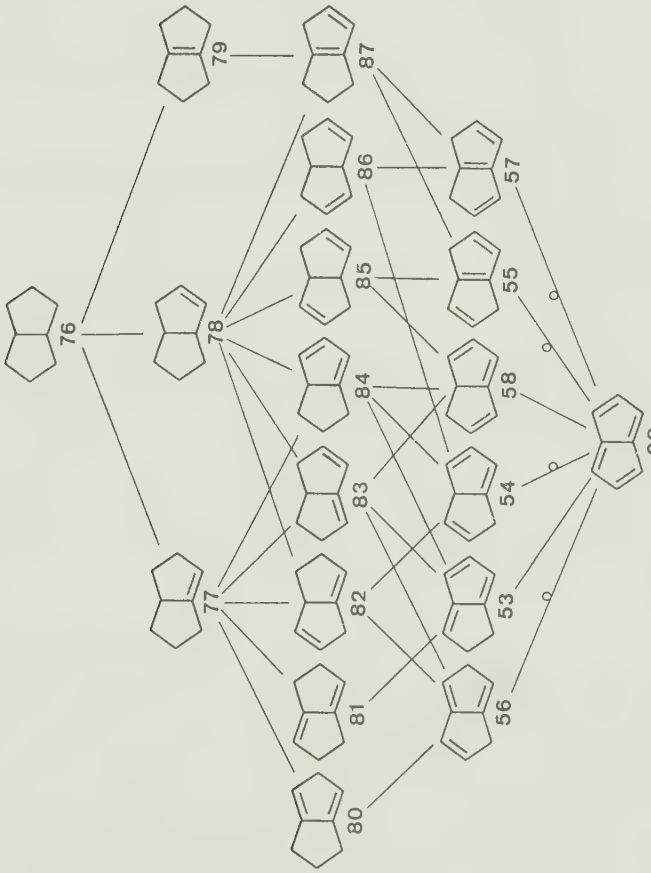
Schema 1.3 (Fortsetzung)

Bekannte innere Energien, d. h. ΔH_f - Werte von C_8H_8 - Verbindungen werden in Kap. 2.2 aufgeführt.

Im Rahmen dieser Arbeit sollen zunächst thermische und katalytische Isomerisierungen auf der C_8H_8 - Grundzustandsenergiehyperfläche untersucht werden, die als Ziel- bzw. Start-Verbindungen die Dihydropentalene haben. Im zweiten Teil steht das chemische Verhalten der Dihydropentalene in (Cyclo)additionsreaktionen im Vordergrund.

2. Hydrierte Pentalene

Schema 2.1 gibt einen Überblick über Di-, Tetra-, Hexa- und Octahydropentalene.

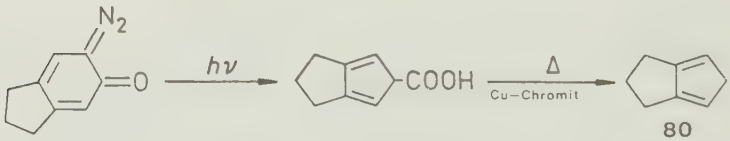


Schema 2.1 : hydrierte Pentalene, außer auf den 4 markierten Wegen formal durch 1,2-Dehydrierung bzw. 1,2-Hydrierung aus Pentalen 88 bzw. Bicyclooctan 76 entstanden

2.1 Tetrahydropentalene

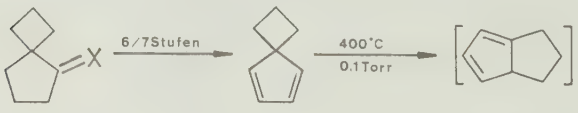
Die Tetrahydropentalene 1,2,4,6a-THP **82** [84], 1,2,6,6a-THP **83** [84c,85], 1,3a,4,6a-THP **85** [76,86] und 1,3a,6,6a-THP **86** [76,86a-c,e,f,87] sind gut untersucht. 1,2,3,3a-Tetrahydropentalen **84** ist nicht sehr stabil, konnte aber dennoch NMR-spektroskopisch charakterisiert werden [50,88]. Über das 1,2,4,5-Tetrahydropentalen **81** ist praktisch nichts bekannt [89].

O. Süs konnte bereits 1956 das 1,2,3,5-Tetrahydropentalen **80** darstellen [90] :



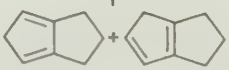
80

Ein anderer Weg zum 1,2,3,5-THP **80** und zum 1,2,3,4-THP **87** wurde von de Meijere beschritten [31] :



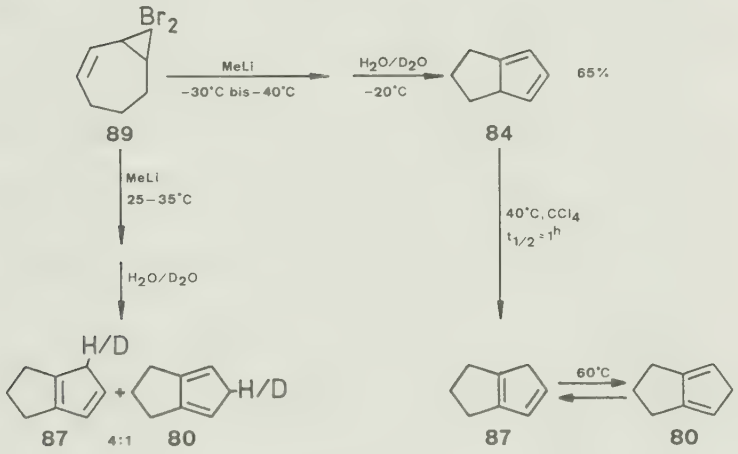
X:O,NNHTs

84



80 1.3:1 **87**

Eine dritte Variante ist in Schema 2.2 angeführt.



Schema 2.2 : Darstellung von 1,2,3,4- und 1,2,3,5-Tetrahydropentalen 87 und 80 nach Baird und Reese [50].

2.2 Dihydropentalene

Aryl [92]- und alkylsubstituierte [80,93] Dihydropentalene sind seit Beginn der sechziger bzw. siebziger Jahre bekannt. Ebenfalls seit den sechziger Jahren werden die Übergangsmetallkomplexe der Dihydropentalene erforscht. Besonders die Mangantricarbonylkomplexe [94] sowie die z. T. ferrocenartigen Eisenkomplexe [95] sind gut unter-

sucht. Darüberhinaus sind auch Komplexe mit Tl, Pt und Rh [96] sowie ein Li-Komplex [97] bekannt. Auch ein gemischter Ru-Mn-Carbonylkomplex ist beschrieben [98].

Das erste unsubstituierte Dihydropentalen ist das 1962 von Katz und Rosenberger [49] hergestellte und isolierte 1,5-Dihydropentalen 56. 1,4- und 1,6a-Dihydropentalen 55 und 58 konnten 1970 von van Vuuren [99] als Abfangprodukt erhalten werden. Die reinen Spezies konnten 1976 nur unvollständig charakterisiert werden [50]. 1970 wurde von Kaiser und Hafner [48] das 1,2-Dihydropentalen 53 erhalten. 1,6-Dihydropentalen 57 wurde 1980 von Klumpp und Stapersma [51] in einer Abfangreaktion nachgewiesen.

Für die sechs isomeren Dihydropentalene wurden im Rahmen dieser Arbeit auf der Basis von vollständigen Geometrieoptimierungen nach der MNDO - Methode [100] die Bildungsenthalpien ΔH_f berechnet. Das Ergebnis ist in Abb. 2.1 dargestellt.

Die sechs isomeren Dihydropentalene gliedern sich deutlich in drei Gruppen : Die stabilen Spezies bei etwa 51 kcal/Mol, in etwa 4 kcal Abstand gefolgt vom 1,4- und 1,6-Dihydropentalen, die wiederum in 4 bis 5 kcal Abstand von den beiden Dihydropentalenen mit angulärem Wasserstoff gefolgt werden. Diese Dreiteilung spiegelt sich auch in der Literatur wider : 1,2- und 1,5-DHP sind in Substanz isoliert, 1,4- und 1,6-DHP sind als Abfangprodukt charakterisiert, 1,6a- und 1,3a-DHP sind als Abfangprodukt charakterisiert bzw. bisher nicht beschrieben.

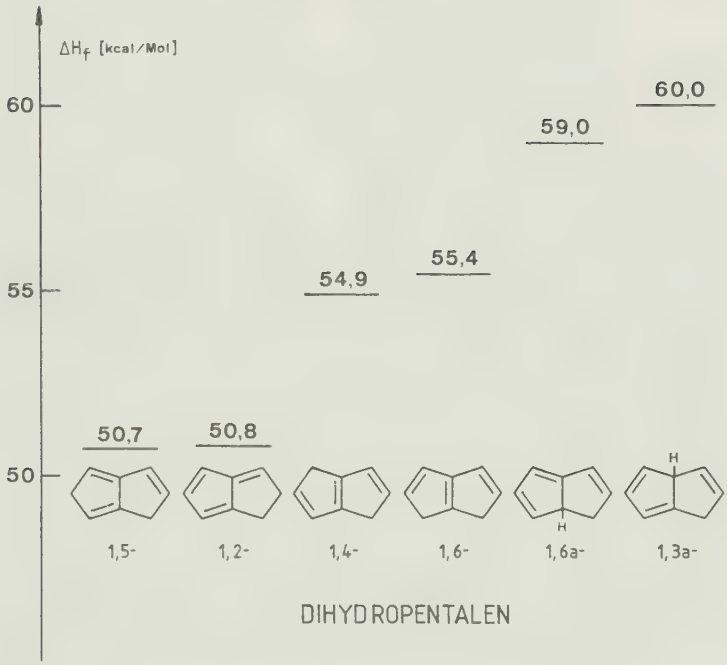
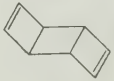


Abb. 2.1 : ΔH_f - Werte der Dihydropentalene nach MNDO - Rechnungen.

Tabelle 2.1 faßt die bekannten ΔH_f - Werte der C_8H_8 - Isomeren zusammen. Vor einem unkritischen Vergleich dieser auf unterschiedliche Arten erhaltenen Werte sei aber ausdrücklich gewarnt.

Die Verbindungen 5-(2-Propinyl)-1,3-cyclopentadien 20, Tetracyclo[4.2.0.$0^{2,8}$.$0^{5,7}$]oct-3-en 21 sowie Pentacyclo[5.1.0.$0^{2,4}$.$0^{3,5}$.$0^{6,8}$]octan 22 wurden bisher nicht synthetisiert.

	Rechenart	ΔH_f kcal/Mol	Lit.
75	IMOM	163,4	101
70	MINDO/1	155,0	102
72	exp. exp. MM2 MINDO/3 MINDO/3 MINDO/1 MINDO/1 6-31G*(RMP2) FFMM2	149,3 148,7 148,8 139,8 139,5 119,7 116,9 148,7 148,7	78 103 104 105 106 106 102 120 121
67a	MINDO/3 MINDO/3 MINDO/1 MINDO/1	134,4 123,1 120,8 120,3	107 105 102 108
 67b	MINDO/1 MINDO/3	120,2 120,2	102 105

	Rechenart	ΔH_f kcal/Mol	Lit.
46	MINDO/3 MINDO/1	99,0 78,0	105 102
63	MINDO/1	95,1	102
21	MNDO	92,2	110
20	MNDO	91,9	110
19	MNDO	91,0	110
18	MNDO	90,7	110

	Rechenart	ΔH_f kcal/Mol	Lit.
99	MNDO	68,0	d.A.
54	MNDO geschätzt	60,0 61,0	d.A. 130
58	MNDO	59,0	d.A.
29	exp. MINDO/3	60,8 74,5	116 105
23	π-SCF-Kraft-feld	58,9	117
57	MNDO	55,4	d.A.

MINDO/3	132,3	105	
MINDO/1	64,8	102	

66

MINDO/1	121,0	102

92

exp.	120,0	23

22

SCF	122,9	109
CI	117,4	109

45

MINDO/1	115,4	102

69

MINDO/1	106,0	102

71

MINDO/3	88,5	111	

90

MINDO/3	81,1	107	
MINDO/3	78,4	105	
MINDO/1	77,9	102	

49

MINDO/1	77,9	112	
MINDO/1	76,8	102	

91

exp.	73,6	131	
MINDO/3	91,3	105	
MNDO konj.	77,9	113	
MNDO local.	72,2	113	
MINDO/1	53,0	102	

64

exp.	71,1	114	
MMP2	70,4	114	
MINDO/1	66,4	102	
MINDO/3	58,1	105	
MNDO	55,5	115	
6-31G*(SCF)	71,9	120	

16

MNDO	71,0	d.A.	

99

MNDO	54,9	d.A.

55

MNDO	50,8	d.A.

53

MNDO	50,7	d.A.

56

exp.	50,0	118

28

exp.	48,1	116
MINDO/3	59,2	105
MINDO/3	48,5	116

47

exp.	35,3	119
PPP-SCF-MO	35,6	119

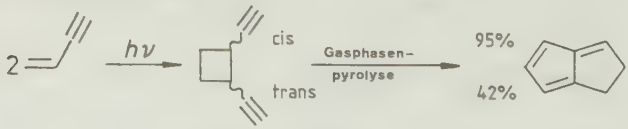
24

Tab. 2.1 : ΔH_f - Werte von C_8H_8 - Verbindungen

3. Synthesen der Dihydropentalene

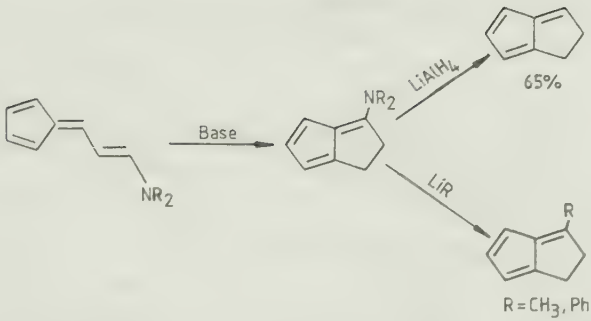
3.1 Synthesen von 1,2-Dihydropentalen

1,2-Dihydropentalen 53 entsteht in einigen Prozent Ausbeute neben anderen Produkten bei der Thermolyse von Cyclooctatetraen [79], 1,5-Dihydropentalen 56 [79] und Cuban [130]. Die Pyrolyse von Tetracyclo[3.3.0.$0^{2,4}$.$0^{3,6}$]-oct-7-en 70 liefert 1,2-Dihydropentalen (17%) neben den Isomeren 1,5-DHP (50%), 1,4-DHP (22%) und 1,6-DHP (11%) [51,76]. Die Blitzthermolyse von 1,4-Cyclooctadien-6-in 21 ergibt 1,2-Dihydropentalen in 60% relativer Ausbeute [22,40]. Eine auch präparativ interessante Pyrolyse wird von Hopf beschrieben [36c,45] : Ausgehend von 1-Buten-3-in 93 erhält er photochemisch Diethinylcyclobutan 39, das in hohen Ausbeuten zum 1,2-Dihydropentalen pyrolysiert wird:

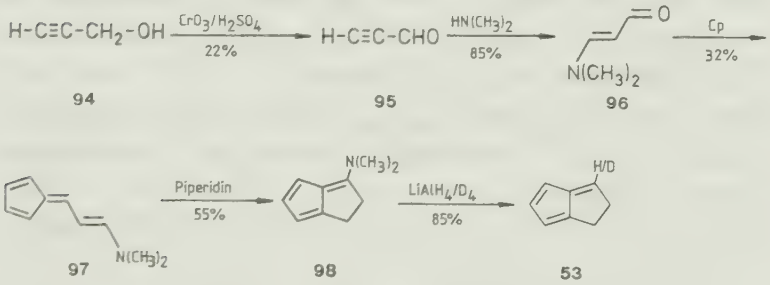


93 39 53

Der klassische Weg zum 1,2-Dihydropentalen und gleichzeitig die erste Synthese überhaupt stammt von Hafner [98,122,123]. Durch Ringschluß von N,N-Dialkylamino-6-vinylfulvenen in Gegenwart von Basen gelangt man in das Dihydropentalensystem. Anschließend wird die Dialkylaminogruppe abgespalten oder umgewandelt:



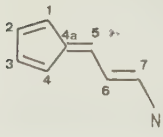
Für die eigene Arbeit wurde zunächst dieser Weg gewählt, der mit Propargylalkohol 94 beginnt (Schema 3.1).



Schema 3.1 : Darstellung von 1,2-Dihydropentalen aus Propargylalkohol 94

2-Propinal 95 wird nach bewährtem Verfahren durch Oxidation von Propargylalkohol 94 gewonnen [124,125]. Addition von Dimethylamin in alkoholischer Lösung ergibt 3-Dimethylaminoacrolein 96 [126,127], welches mit Cyclopentadien zu 6-(2'-Dimethylamino-vinyl)fulven 97 [48] umgesetzt wird.

Das 400 MHz-^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$) von 97 zeigt 8 Signalgruppen bei δ = 2,96 (s, 6H, CH_3), 5,71 (t, 1H, 6-H), 6,25 (m, 1H, 1-H), 6,34 (m, 1H, 2-H), 6,46 (m, 1H, 3-H), 6,60 (m, 1H, 4-H), 6,75 (d, 1H, 7-H) sowie 6,93 (d, 1H, 5-H).



Beträge der Kopplungskonstanten (in Hz) :

$^3J_{56}$ = 12,3 $^3J_{67}$ = 12,3 $^3J_{12}$ = 4,7 $^3J_{23}$ = 2,2

$^4J_{14}$ = 2,0 $^4J_{13}$ = 1,5 $^4J_{24}$ = 1,4 $^5J_{35}$ = 1,4

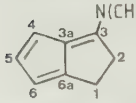
$^4J_{45}$ = 0,6 $^4J_{15}$ < 0,5 $^5J_{25}$ < 0,5.

Bei der Zuordnung der H-Atome und der Ermittlung der Kopplungsmuster war die NMR-Datensammlung 6-substituierter Fulvene [128] von großem Nutzen.

Das 100 MHz-^{13}C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$) von 97 zeigt 9 Signale bei δ = 40,7 (CH_3), 98,0 (C-6), 115,8 (C-4), 123,7 (C-1), 124,7 (C-2), 127,5 (C-3), 134,0 (C-4a), 143,4 (C-5) und 152,0 (C-7). Diese Zuordnung ist durch 6 SFD - Experimente gesichert.

Mit Piperidin als Base erhält man aus 97 das 3-Dimethylamino-1,2-dihydropentalen 98 [48].

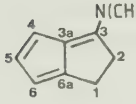
Das 400 MHz-^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$) zeigt 6 Signalgruppen bei δ = 2,91 (td, 2H, 1-H), 3,13 (t, 2H, 2-H), 3,20 (s, 3H, CH_3), 3,32 (s, 3H, CH_3), 5,91 (dd, 1H, 6-H), 6,21 (d, 1H, 4-H) und 6,68 (dd, 1H, 5-H).



Beträge der Kopplungskonstanten (in Hz) :

$^3J_{12}$ = 4,8 $^3J_{45}$ = 4,4 $^3J_{56}$ = 2,4 $^4J_{16}$ = 1,1

Das 22,6 MHz-^{13}C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$) zeigt 10 Reso-

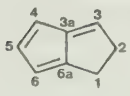


nanzen bei δ = 22,9 (C-1), 38,7 (C-2), 41,1 (CH_3), 41,5 (CH_3), 106,3* (C-4), 107,3* (C-6), 122,4 (C-3a), 129,4 (C-5), 147,5 (C-6a) und 163,6 (C-3) (vgl. Zuordnung von 1,2-Dihydropentalen S. 26)

Da die Methylgruppen selbst noch im 60 MHz-^{1}H-NMR-Spektrum als separierte Signale auftreten, liegt die Vermutung nahe, daß die C-3 - N - Bindung einen relativ großen Doppelbindungsanteil besitzt. Eine Koaleszenzmessung (90 MHz, $CDBr_3$, 28 - 70°C) bestätigt dies. Mit der Koaleszenztemperatur von 35°C läßt sich die freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G^{\ddagger}$ für die Rotation um diese Achse zu 68 kJ/Mol (16 kcal/Mol) berechnen [129].

Der letzte Reaktionsschritt in Schema 3.1 liefert aus 3-Dimethylamino-1,2-dihydropentalen 28 durch Umsetzung mit Lithiumaluminiumhydrid das 1,2-Dihydropentalen [48].

Das 400 MHz-^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$) [22,40] zeigt 6 Sig-

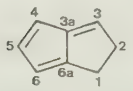


nalgruppen bei δ = 2,65 (m, 2H, 1-H), 3,09 (m, 2H, 2-H), 5,92 (sbr, 1H, 6-H), 6,18 (d, 1H, 4-H), 6,81 (m, 1H, 3-H) und 6,87 (d, 1H, 5-H).

Beträge der Kopplungskonstanten [22] (in Hz) :

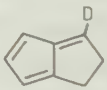
$^3J_{45}$ = 9,8 $^3J_{56}$ = 2,5 $^3J_{23}$ = 2,5 $^5J_{36}$ = 1,3

Das 100 MHz-^{13}C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$) zeigt die erwarteten 8 Signale bei δ = 23,0 (C-1), 40,6 (C-2), 111,9 (C-4), 114,5 (C-6), 142,0 (C-3), 142,1 (C-5), 151,2 (C-6a) und 153,9 (C-3a).



Die beiden quartären C-Atome 3a und 6a können durch Vergleich mit verwandten Verbindungen zugeordnet werden [144]. Die restlichen C-Atome sind durch fünf SFD - Experimente gesichert.

Durch Verwendung von $LiAlD_4$ anstelle von $LiAlH_4$ gelingt die Deuterierung in 3-Stellung zu 53-d



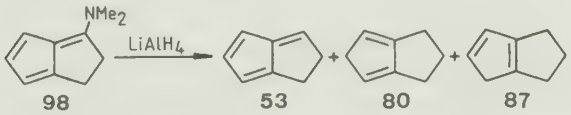
Das 100 MHz-^{13}C-NMR-Spektrum dieser deuterierten Verbindung bestätigt die oben getroffene Zuordnung der C-Atome C-3 und C-5.

3.2 Nebenreaktion der 1,2-Dihydropentalen-Synthese

3.2.1 Reaktion zu Tetrahydropentalenen

Bei der dünnschichtchromatographisch kontrollierten Synthese des 1,2-Dihydropentalens wird ein Nebenprodukt beobachtet, das bei langen Reaktionszeiten und über-

schüssigem $LiAlH_4$ auf Kosten des 1,2-DHP's zunimmt. Durch Abtrennen dieser farblosen Fraktion, die auf Kieselgel/Pentan vor der gelben Zone des Dihydropentalens läuft, und nochmaliger Chromatographie auf Kieselgel/-Pentan können zwei Produkte isoliert werden, die auf Grund der GC/MS- und NMR-Daten als 1,2,3,4- und 1,2,3,5-Tetrahydropentalen 87 bzw. 80 identifiziert werden.
Die Produktverteilung der Reaktion



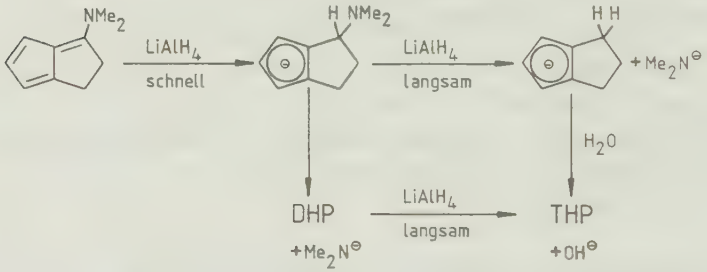
wurde bei 0°C in Abhängigkeit des $LiAlH_4$-Überschusses und der Reaktionszeit untersucht (vgl. Tab. 3.1).

Mol-Verhältnis 98 : $LiAlH_4$	Reaktions-zeit/Std.	DHP 53	THP 80+87
1 : 1	1	78	22
1 : 1	2	71	29
1 : 1	6	39	61
1 : 2	1	54	46
1 : 2	6	17	83

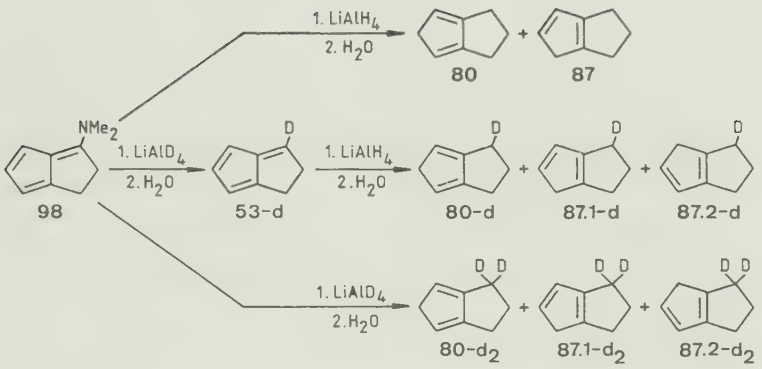
Tab. 3.1 : Produktverteilung der Reaktion bei 0°C

Überschuß an $LiAlH_4$ bei langen Reaktionszeiten führt zu hohen Ausbeuten an Tetrahydropentalenen. Kurze Reakti-

onszeiten in Verbindung mit hohem $LiAlH_4$-Überschuß ergeben optimale Dihydropentalenausbeuten. Damit hat man die Möglichkeit, aus einem gut lagerfähigen Ausgangsmaterial entweder 1,2-Dihydropentalen oder 1,2,3,4- und 1,2,3,5-Tetrahydropentalen darzustellen (vgl. auch Schema 3.2). Den erzielten Ergebnissen trägt folgender Reaktionsmechanismus Rechnung (vgl. Lit. 123):

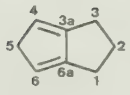


Bei den wechselnden Verhältnissen von Dihydropentalen zu Tetrahydropentalen (Tab. 3.1) bleibt das Verhältnis von 1,2,3,4-Tetrahydropentalen 87 zu 1,2,3,5-THP 80 immer 3 : 1 ! (Baird und Reese [50] 4 : 1 , de Meijere [91] 0,8 : 1 vgl. Kap. 2.1). 1,2-Dihydropentalen selbst reagiert ebenfalls mit $LiAlH_4$ zu den beschriebenen Tetrahydropentalenen. Schema 3.2 zeigt die durchgeführten Reaktionen.



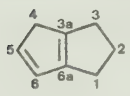
Schema 3.2 : Aus 3-Dimethylamino-1,2-dihydropentalen dargestellte Tetrahydropentalene

Das 400 MHz-^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$) der Verbindung 80 zeigt 4 Signalgruppen (vgl. Lit. 91) bei δ = 2,17 (m, 2H, 2-H, AB), 2,40 (m, 4H, 1-H, 3-H), 3,26 (m, 2H, 5-H) und 5,82 (m, 2H, 4-H, 6-H).



Das 100 MHz-^{13}C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$) zeigt die wegen der C_{2v}-Symmetrie erwarteten 5 Signale bei δ = 25,4 (doppelte Intensität, C-1, C-3), 30,9 (C-2), 47,3 (C-5), 119,1 (C-4, C-6) und 154,4 (C-3a, C-6a).

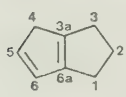
Das 400 MHz-^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$) der Verbindung 87 zeigt 5 Signalgruppen (vgl. Lit. 91) bei δ = 2,31 (m, 2H, 2-H, AB), 2,45 (m, 4H, 1-H, 3-H), 2,78 (m, 2H, 4-H), 6,35 (m, 1H, 5-H) und 6,41 (dt, 1H, 6-H).



Die Beträge der Kopplungskonstanten (in Hz) :

$^3J_{56} = 5{,}3 \quad ^4J_{46} = 1{,}7 \quad ^3J_{45} = 1{,}2 \quad ^5J_{15} = 1{,}2$

Das 100 MHz-^{13}C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$) zeigt 8 Signale bei



δ = 27,8 (C-2), 29,0 (C-1)*, 29,1 (C-3)*, 37,5 (C-4), 129,9 (C-5), 135,1 (C-6), 149,4 (C-6a)* sowie 149,7 (C-3a)*.

Während die Zuordnung der Atome 5 und 6 durch ein SFD - Experiment gesichert ist, konnte die Zuordnung der C-Atome 1 und 3 bzw. der quartären C-Atome nicht eindeutig erfolgen, jedoch ist die Zuordnung der quartären C-Atome durch Vergleich mit den Dihydropentalenen die wahrscheinlichere.

Durch Deuterierung wird die Symmetrie des Tetrahydropentalens 80 aufgehoben. Man sollte deshalb im ^{13}C-NMR-Spektrum 8 statt 5 Signale erwarten. Die Signale liegen bei 25,4, 30,7, 47,3, 119,1, 119,2, 154,4 und 154,5 ppm. Das achte Signal ist bei dem monodeuterierten Molekül 80-d als Triplett bei δ = 25,1 zu erkennen. Bei der doppelt deuterierten Spezies 80-d_2 ist das zu erwartende Quintett nicht mehr im Rauschen zu finden. Das Protonenspektrum von 80-d_2 liefert die Kopplungskonstante $\left|^3J_{23}\right|$ = 7,0Hz.

Durch Deuterierung sollten statt des 1,2,3,4-Tetrahydropentalens 87 die Isomere 87.1 und 87.2 entstehen (vgl. Schema 3.2). Ein Hinweis auf die Existenz dieser beiden Isomere findet sich nur im ^{13}C-Spektrum der doppelt deuterierten Spezies. Dort werden aus den 2 Signalen der

quartären C-Atome 3 Signale, das Signal bei 135,1 wird aufgespalten und das Signal bei 129,9 zeigt eine Schulter. Das Protonenspektrum zeigt die Kopplungskonstante $|^3J_{23}|$ = 7,0Hz. Offenbar sind die Unterschiede in den ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektren der Verbindungen 87.1-d und 87.2-d bzw. 87.1-d_2 und 87.2-d_2 sehr gering. Bei längerem Stehen beobachtet man eine Isomerisierung der beiden Tetrahydropentalene ineinander. Tabelle 3.2 zeigt die NMR-spektroskopischen Ergebnisse.

87 : 80	
98 : 2	Ausgangszusammensetzung nach säulenchromatographischer Trenung
87 : 13	nach 6 Monaten bei -30°C in $CDCl_3$
37 : 63	nach zusätzlich 30 Tagen bei Raumtemperatur

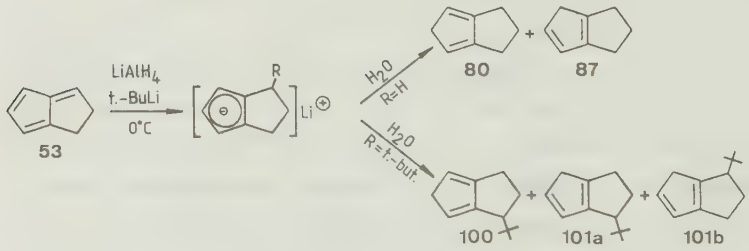
Tabelle 3.2 : NMR-spektroskopische Beobachtung der Isomerisierung 87 ⇄ 80

Dieses, für Cyclopentadiene wohlbekannte Verhalten [132,142] wurde für 1,2,3,4- und 1,2,3,5-Tetrahydropentalen bereits von Baird und Reese [50] beschrieben, allerdings ohne Angabe über die Lage des Isomerisierungsgleichgewichtes.

Dieselbe Isomerisierung (1,5-H-Verschiebung) tritt auch auf Al_2O_3 basisch Aktivität I auf. Auf Kieselgel ist diese Isomerisierung langsam genug, um reines 1,2,3,4- und 1,2,3,5-Tetrahydropentalen zu erhalten. Aus der Gleichgewichtszusammensetzung von 37 : 63 bei 298 K erhält man einen ΔG_o-Wert von 1,3 kJ/Mol (0,3 kcal/Mol). Die Mischung 87/80 = 1 : 99 isomerisiert ebenfalls in Richtung des oben angeführten Gleichgewichts.

3.2.2 Reaktion zu t.-Butyl-tetrahydropentalenen

Bei der Umsetzung von 1,2-Dihydropentalen mit t.-Butyllithium erhält man eine analoge Reaktion (Schema 3.3):

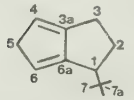


Schema 3.3 : Lineare Additionen von $LiAlH_4$ bzw. $LiC(CH_3)_3$ an 1,2-Dihydropentalen

Die Verbindungen 100 und 101 entstehen dabei im Verhältnis 1 : 7. Die Isomere 101a und 101b können im Kapillar-GC nicht unterschieden werden, wohl aber im

NMR-Spektrum. Daraus ergibt sich ein Verhältnis von **100** : **101a** : **101b** = 14 : 30 : 56.

Das 400 MHz-^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$) des 1-t.-Butyl-



1,2,3,5-tetrahydropentalens **100** zeigt 7 Signale bei δ = 0,94 (s, 9H, 7-H), 1,98 (m, 2H, 2-H), 2,19 (m, 2H, 3-H), 2,51 (ttd, 1H, 1-H), 3,26 (m, 2H, 5-H, AB), 5,78 (m, 1H, 4-H) und 5,86 (m, 1H, 6-H).

Beträge der Kopplungskonstanten (in Hz) :

$^3J_{12}$ = 8,0 $^5J_{15}$ = 3,0 $^4J_{16}$ = 2,0 $^4J_{34}$ = 2,0

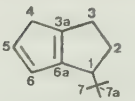
$^4J_{46}$ = 1,5

Die Zuordnung ist durch vier Doppelresonanzexperimente gesichert.

Das 100 MHz-^{13}C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$) zeigt 10 Signale bei δ = 24,8 (C-3), 27,8 (C-7), 32,9 (C-7a), 33,1 (C-2), 47,0 (C-5), 50,0 (C-1), 118,7 (C-6)*, 121,2 (C-4)*, 155,3 (C-3a)* und 155,4 (C-6a)*.

Die C-Atome 6 und 4 bzw. 3a und 6a können nicht eindeutig zugeordnet werden.

Das 400 MHz-^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$) des 1-tert.-Butyl-

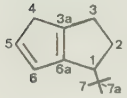


1,2,3,4-tetrahydropentalens **101a** zeigt 7 Signale bei δ = 0,91 (s, 9H, 7-H), 2,41 (m, 4H, 2-H, 3-H), 2,66 (m, 1H, 1-H), 2,78 (dm, 1H, 4-H), 2,96 (dm, 1H, 4´-H), 6,36 (dm, 1H, 5-H) und 6,41 (dt, 1H, 6-H).

Beträge der Kopplungskonstanten (in Hz) :

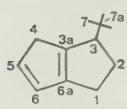
$^{2}J_{44}$ = 23,0 $^{3}J_{56}$ = 5,5 $^{4}J_{46}$ = 1,5 $^{5}J_{15}$ = 1,0

Das 100 MHz-^{13}C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$) zeigt 10 Resonanzen bei δ = 27,2 (C-3)*, 27,7 (C-7), 31,6 (C-2)*, 33,9 (C-7a), 39,3 (C-4), 54,4 (C-1), 129,7 (C-5)*, 135,2 (C-6)*, 150,7 (C-3a)* und 150,8 (C-6a)*.



Die Paare C-3/2, C-5/6 und C-3a/6a können nicht eindeutig zugeordnet werden, jedoch ist die getroffene Zuordnung durch Vergleich mit ähnlichen Verbindungen die wahrscheinlichere.

Das 400 MHz-^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$) des 3-t.-Butyl-1,2,3,4-tetrahydropentalens **101b** zeigt 7 Signale bei δ = 0,90 (s, 9H, 7-H), 2,08 (m, 2H, 2-H), 2,31 (m, 2H, 1-H), 2,62 (tt, 1H, 3-H), 2,78 (m, 2H, 4-H, AB), 6,32 (dm, 1H, 5-H) und 6,47 (dt, 1H, 6-H).



Die Beträge der Kopplungskonstanten (in Hz) :

$^{3}J_{23}$ = 8,0 $^{3}J_{56}$ = 5,5 $^{4}J_{34}$ = 2,2 $^{4}J_{46}$ = 1,5

$^{3}J_{45}$ = 1,0 $^{5}J_{15}$ = 1,0

Das 100 MHz-^{13}C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$) zeigt 10 Signale bei δ = 27,7 (C-7), 28,8 (C-1)*, 32,0 (C-2)*, 33,5 (C-7a), 37,3 (C-4), 52,8 (C-3), 131,4 (C-5)*, 134,1 (C-6)*, 150,5 (C-3a)* und 151,1 (C-6a)*.

Für die Zuordnung gilt dasselbe wie für das Isomer 101a. Die Verbindung 100 konnte auf Kieselgel/Pentan von den Isomeren 101a und 101b getrennt werden.
Wie die unsubstituierten 1,2,3,4- und 1,2,3,5-Tetrahydropentalene lagern sich auch die t.-butylsubstituierten Spezies ineinander um (Tab. 3.3).

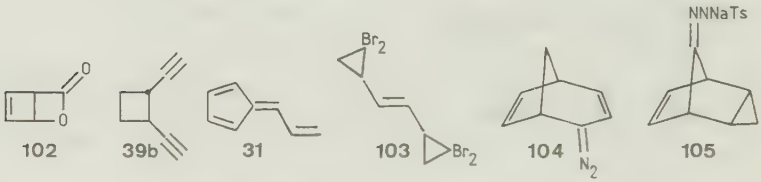
100 : 101a : 101b	
6 : 34 : 60	Ausgangszusammensetzung nach säulenchromatogr. Trennung
22 : 28 : 50	nach 6 Monaten bei -30°C in $CDCl_3$
50 : 25 : 25	nach zusätzlich 30 Tagen bei Raumtemperatur

Tab. 3.3 : NMR-spektroskopisch beobachtete Isomerisierung 100 ⇄ 101a ⇄ 101b

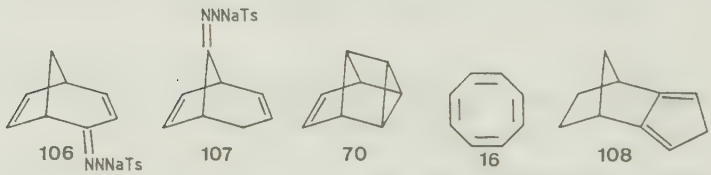
3.3 Synthesen von 1,5-Dihydropentalen

Als Nebenprodukt in geringer Ausbeute fällt 1,5-Dihydropentalen 56 bei der Pyrolyse von Photo-α-pyron 102 [133], trans-1,2-Diethinylcyclobutan 39b [36c] und 6-Vinylfulven 31 [50] an. Ausbeuten zwischen 15% und 30% liefert die Tandem-Carbenumlagerung ausgehend von trans-1,2-Bis(2,2-dibromcyclopropyl)ethen 103 [17,134], die

Photolyse von 104 [135] sowie die Thermolyse von 105 [85b], 106 [135] und 107 [85b]. Bei letzterer konnte die Ausbeute auf 40% gesteigert werden [136].



102 39b 31 103 104 105

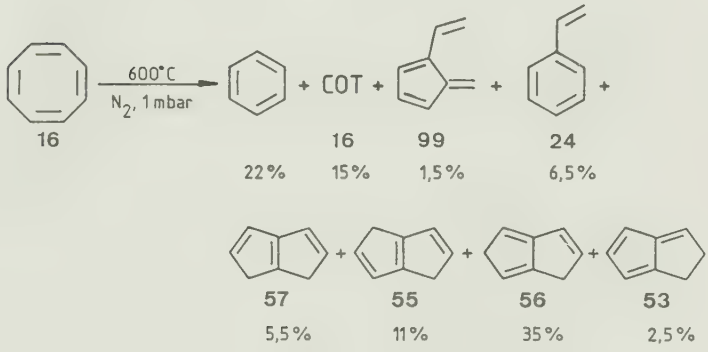


106 107 70 16 108

Ausbeuten zwischen 30% und 60% 1,5-Dihydropentalen erhält man bei der Pyrolyse von Tetracyclo-[3.3.0.0^{2,4}.0^{3,6}]oct-7-en 70 [51,76], Cyclooctatetraen 16 [76,81] und Isodicyclopentadien 108 [49,137]. Letztere hat in der Sowjetunion technische Bedeutung [138]. Aus apparativen Gründen wurde für diese Arbeit die Thermolyse von COT nach Troe[79], welche wie die Photolyse eine Ausbeute von 60% in nur einem Schritt verspricht, gewählt.

Die Pyrolysen wurden im Stickstoffstrom bei 1 mbar und Temperaturen von 500°C bis 700°C durchgeführt. Das Pyrolysat wurde bei -196°C kondensiert und nach dem Aufneh-

men in kaltem Deuterochloroform oder n-Pentan sofort mittels GC und NMR untersucht. Das Ergebnis ist anhand einer Pyrolyse exemplarisch in Schema 3.4 dargestellt.



Schema 3.4 : Produktverteilung der COT-Pyrolyse in der Reihenfolge des Erscheinens im Gaschromatogramm

Untersucht man die Produktverteilung im Bereich 500°C bis 700°C (Abb. 3.1), so findet man bis 600°C eine starke Zunahme der Produkte 1,5-, 1,4- und 1,6-Dihydropentalen sowie Benzol. Styrol und 1,2-Dihydropentalen steigen nur langsam an. Oberhalb 600°C fallen die Produkte 1,5-, 1,4- und 1,6-DHP sowie Benzol ab, 1,2-Dihydropentalen steigt stärker an während Styrol drastisch anwächst (vgl. Schema 3.5).

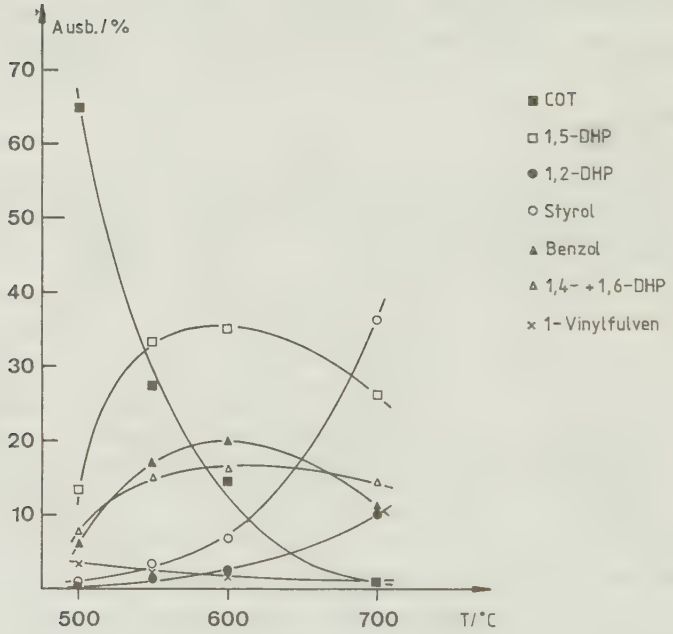
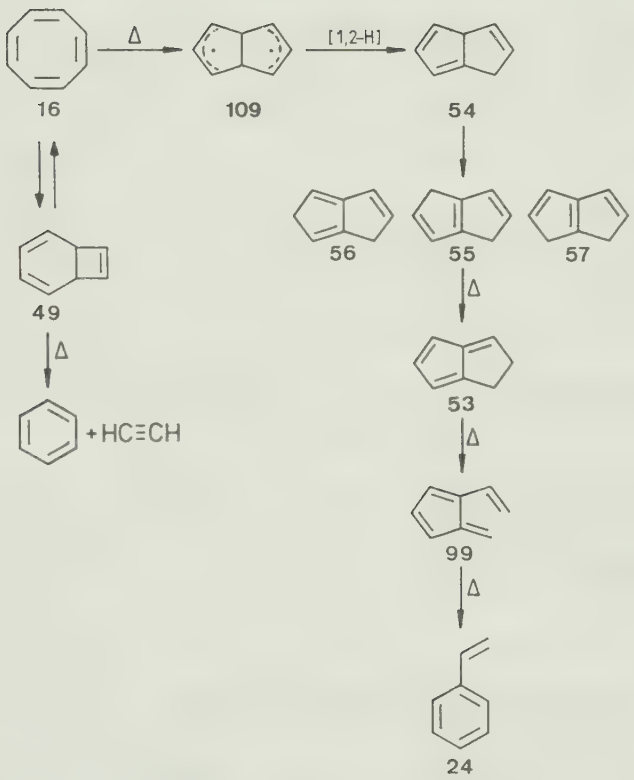
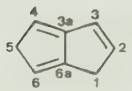


Abb. 3.1 : Produktverteilung der COT-Pyrolyse nach GC-Bestimmung. 1,4- und 1,6- Dihydropentalen werden am GC nicht getrennt, das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt ein Verhältnis 1,4-DHP : 1,6-DHP = 2 : 1 der Pyrolyse bei 600°C.



Schema 3.5 : Produktkanäle bei der COT - Pyrolyse (vgl. auch S. 48 und 49)

Das 400 MHz-^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$) von 1,5-Dihydropentalen zeigt 6 Signale bei δ = 3,17 (m, 2H, 1-H, AB), 3,43 (m, 2H, 5-H, AB), 5,94 (qt, 1H, 4-H), 6,04 (qdd, 1H, 6-H), 6,53 (dtdd, 1H, 2-H) und 6,57 (dtd, 1H, 3-H).



Die Zuordnung erfolgt durch 4 HD - Experimente, durch

Vergleich mit verwandten Verbindungen und unter Verwendung von Inkrementsystemen [139].

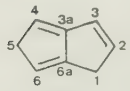
Die Beträge der Kopplungskonstanten (in Hz) :

$^{3}J_{23} = 5,7$ $^{4}J_{13} = 2,0$ $^{3}J_{45} = 1,8$ $^{4(5)}J_{46} = 1,8$

$^{3}J_{12} = 1,8$ $^{4}J_{16} = 1,8$ $^{3}J_{56} = 1,6$ $^{5}J_{36} = 1,0$

$^{5}J_{26} = 0,6$ $^{6}J_{25} = 0,6$ $^{5}J_{24} = 0,3$

Das 100 MHz-^{13}C-NMR-Spektrum zeigt 8 Signale bei δ =

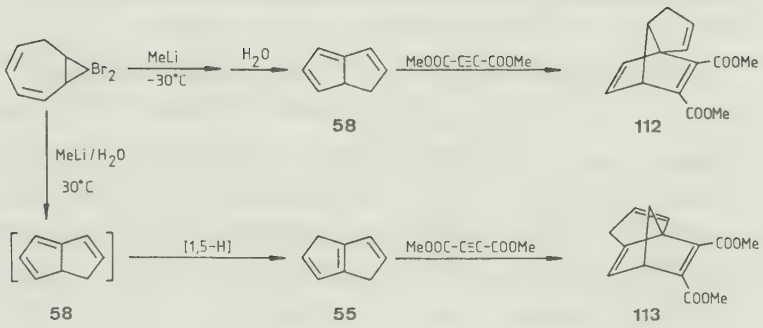


31,3 (C-1), 47,7 (C-5), 114,7 (C-4), 119,8 (C-6), 127,0 (C-3), 141,7 (C-2), 150,1 (C-6a) und 155,2 (C-3a).

Die Zuordnung wird durch 6 SFD - Experimente gesichert. Die quartären C-Atome sind wie beim 1,2-Dihydropentalen zugeordnet.

3.4 Synthesen von 1,6a-Dihydropentalen

Baird und Reese [50] erhielten 1,6a-Dihydropentalen **58** als Zwischenprodukt bei -30°C. Es wurde als Addukt mit Acetylendicarbonsäuredimethylester und mittels Tieftemperatur-^{1}H-NMR-Spektrum charakterisiert. Die Darstellung erfolgt nach Schema 3.6.



Schema 3.6 : Synthese des 1,6a-Dihydropentalens 58 nach Baird und Reese [50].

Den gleichen Weg, aber mit Abfangreaktion durch Hexafluorbutin (HFB), beschritt van Vuuren [99]. Ein etwas anderer Weg stammt von Brinker [136], der bei der Pyrolyse von 107 1,6a-Dihydropentalen neben 1,4-, 1,5- und 1,6-DHP erhält (vgl. Kap. 3.3) und als HFB - Abfangprodukt charakterisiert. Dieselben vier Dihydropentalene erhält er auch nach der Methode von Baird und Reese (s. o.) bei sofortigem Abfang mit Hexafluorbutin [136,ref. 14].

Das ^{1}H-NMR-Spektrum (-30°C, Rohprodukt) zeigt 2 Signalgruppen bei δ = 6,6 - 5,8 (m, 5H, Olefine) und 3,9 (m, 1H). Die restlichen Protonen sind durch andere Signale verdeckt.

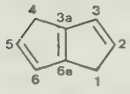
3.5 Synthesen von 1,4- und 1,6-Dihydropentalen

1,4-Dihydropentalen 55 wurde von Baird und Reese [50], van Vuuren [99] und Brinker [17,134,136,136ref.14] abgefangen (vgl. Kap. 3.4). Durch Klumpp [51,76] wurde es neben 1,2-, 1,5- und 1,6-Dihydropentalen erhalten (vgl. Kap. 3.1). Außer durch Baird und Reese, die bei -30°C das ^{1}H-NMR-Spektrum einer Rohmischung erhielten, wurde es nur als Abfangprodukt charakterisiert.

1,6-Dihydropentalen 57 wurde von Brinker und Klumpp (s. o.) als Abfangprodukt charakterisiert.

1,4- und 1,6-Dihydropentalen entstehen auch bei der in Kap. 3.3 beschriebenen Cyclooctatetraen-Pyrolyse und zwar im Verhältnis 2 : 1, welches den Intensitätsverhältnissen im ^{1}H-NMR-Spektrum entnommen werden kann. Die Isomere sind thermisch instabil. Gaschromatographisch läßt sich für die Mischung der beiden Isomeren eine Halbwertszeit bei Raumtemperatur von etwa 90 Minuten und bei -30°C von etwa 4 Wochen (jeweils in Lösung) feststellen. Aus den ^{1}H-NMR-Spektren wird ersichtlich, daß das 1,4-Dihydropentalen schneller abnimmt als das 1,6-Isomere. Beobachtet man mit Acetophenon als innerem Standard, zeigt sich, daß 1,4- und 1,6-Dihydropentalen in Lösung nicht zu anderen C_8H_8 - Verbindungen isomerisieren, sondern polymerisieren.

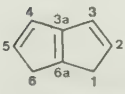
Das 400 MHz-^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$) des 1,4-Dihydropentalens zeigt 3 Signalgruppen bei δ = 3,05 (m, 4H, 1-H u. 4-H), 6,43 (dp, 2H, 2-H u. 5-H) und 6,69 (dm, 2H, 3-H u. 6-H).



Die Kopplungskonstante $|^3J_{56}|$ bzw. $|^3J_{23}|$ beträgt 5,0 Hz.

Das 100 MHz-^{13}C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$) zeigt die wegen der C_{2h}-Symmetrie erwarteten 4 Signale, davon 1 quartäres, bei δ = 35,8 (C-1, C-4), 129,6 (C-2, C-5), 133,5 (C-3, C-6) und 152,8 (C-3a, C-6a).

Das 400 MHz-^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$) des 1,6-Dihydropentalens zeigt 3 Signalgruppen bei δ = 3,09 (m, 4H, 1-H u. 6-H), 6,48 (dm, 2H, 2-H und 5-H, teilweise verdeckt) und 6,67 (dtd, 2H, 3-H und 4-H teilweise verdeckt).



Die Kopplungskonstante $|^3J_{23}|$ bzw. $|^3J_{45}|$ beträgt 5,2 Hz.

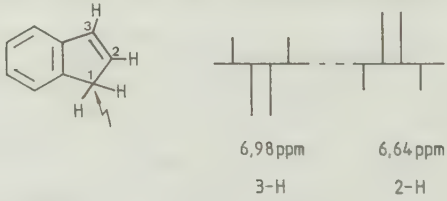
Das 100 MHz-^{13}C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$) zeigt die wegen der C_{2v} - Symmetrie erwarteten 5 Signale, davon 2 quartäre, bei δ = 37,3 (C-1, C-6), 127,6 (C-2, C-5), 135,5 (C-3, C-4), 150,8 (C-6a) und 154,0 (C-3a).

Die Zuordnung der 6 Signalgruppen im ^{1}H-NMR-Mischspektrum geschieht durch zwei INDOR - Experimente, welche die Zusammengehörigkeit von je 3 Gruppen zu einem Isomer sichern. Die Zugehörigkeit einer bestimmten Gruppe zu einem bestimmten Isomer wird über die Anzahl quartärer C-Atome (s. o.) und die unterschiedliche Konzentration

der Isomeren geklärt. Die Zuordnung der Wasserstoffatome innerhalb eines Isomers geschieht durch zwei HD - Experimente.

Die eindeutige Zuordnung der Wasserstoffatome 2 und 3 im 1,4- und 1,6-Dihydropentalen ist durch je ein INDOR - Experiment möglich. Strahlt man in die CH_2-Gruppe ein, beobachtet man beim 1,4-Dihydropentalen folgendes Muster :

Dieselbe Beobachtung macht man beim 1,6-Dihydropentalen. Führt man dieses Experiment mit der Modellsubstanz Inden durch, so erhält man dasselbe Muster :

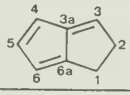
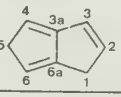
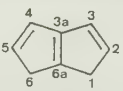
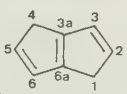


Die unterschiedliche Verteilung von progressiven und regressiven Verknüpfungen der Signalgruppen geht auf die positive Kopplung von 2-H und die negative Kopplung von 3-H mit der CH_2-Gruppe zurück. Damit wird eine eindeutige Zuordnung von 2-H und 3-H möglich.

Die quartären C-Atome werden wie beim 1,2-Dihydropentalen zugeordnet, die olefinischen C-Atome sind ent-

sprechend denen beim 1,3a,6,6a-Tetrahydropentalen [114] zugeordnet.

Beim 1,4- und 1,6-Dihydropentalen deckt sich die Zuordnung mit den aus den MNDO - Rechnungen erhaltenen Werten für die Elektronendichten.

	1,2-DHP 		1,5-DHP 		1,6-DHP 		1,4-DHP 	
^1H	2,65	1-H	3,17	1-H	3,09	1-H	3,05	1-H
	3,09	2-H	3,43	5-H		6-H		4-H
	5,92	6-H	5,94	4-H	6,48	2-H	6,43	2-H
	6,18	4-H	6,04	6-H		5-H		5-H
	6,81	3-H	6,53	2-H	6,67	3-H	6,69	3-H
	6,87	5-H	6,57	3-H		4-H		6-H
^{13}C	23,0	C-1	31,3	C-1	37,3	C-1	35,8	C-1
	40,6	C-2	47,7	C-5		C-6		C-4
	111,9	C-4	114,7	C-4	127,6	C-2	129,6	C-2
	114,5	C-6	119,8	C-6		C-5		C-5
	142,0	C-3	127,0	C-3	135,5	C-3	133,5	C-3
	142,1	C-5	141,7	C-2		C-4		C-6
	151,2	C-6a	150,1	C-6a	150,8	C-6a	152,8	C-6a
	153,9	C-3a	155,2	C-3a	154,0	C-3a		C-3a

Tab. 3.4 : ^1H- und ^{13}C-NMR-Daten der Dihydropentalene 53, 56, 57 und 55 ($CDCl_3$ als Solvens und int. Standard, δ - Werte gemessen bei 400 bzw. 100 MHz).

Tabelle 3.4 auf der vorherigen Seite faßt die NMR-Daten der Dihydropentalene zusammen. 1,4- und 1,6-Dihydropentalen wurden außerdem durch ihre Tetracyanoethylenabfangprodukte charakterisiert (vgl. Kap. 5.2 u. 5.3).

4. Isomerisierungen des 1,2-Dihydropentalens

4.1 Thermische Isomerisierungen

Diese Isomerisierungen wurden auf zwei Arten durchgeführt:

1. Fluß-Pyrolyse, d. h. ein Druck von 0,7 mbar und Stickstoffstrom
2. Blitzthermolyse, d. h. ein Druck von 10^{-2} mbar ohne Stickstoffstrom

4.1.1 Fluß-Pyrolyse von 1,2-Dihydropentalen

Die Bedingungen wurden so gewählt, daß sie mit denen der COT-Pyrolyse in Kap. 3.3 übereinstimmen. Abb. 4.1 zeigt die Produktverteilung bei der Flußpyrolyse von 1,2-Dihydropentalen in Abhängigkeit von der Temperatur, die zwischen 500°C und 800°C variiert wurde.

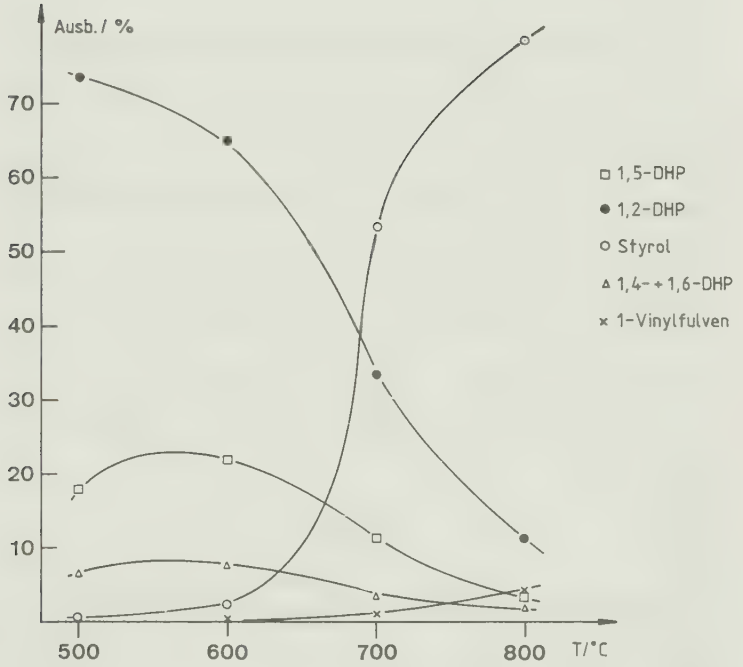
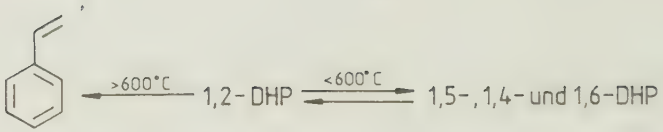


Abb. 4.1 : Produktverteilung der Flußpyrolyse von 1,2-DHP

Hier, wie bei der COT-Pyrolyse (Kap. 3.3), findet man oberhalb 600°C ein drastisches Ansteigen der Styrolbildung, vor allem auf Kosten des 1,2-Dihydropentalens. Die Produktkanäle dieser Pyrolyse sind :



4.1.2 Blitz-Vakuum-Thermolyse des 1,2-Dihydropentalens

Abbildung 4.2 zeigt die Produktverteilung bei der FVT von 1,2-Dihydropentalen im Bereich von 700°C bis 1200°C.

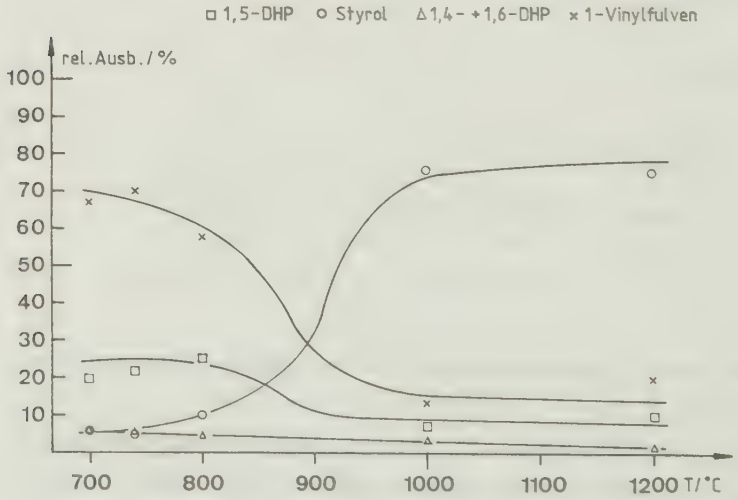
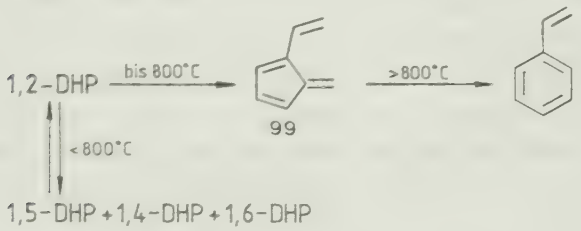


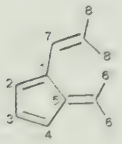
Abb. 4.2 : Produkte der FVT von 1,2-Dihydropentalen als Funktion der Temperatur. (Relative Ausbeuten bezogen auf 100% Umsatz.)

Bis ca. 800°C bleibt der Anteil an Styrol (<10%), 1,5-Dihydropentalen (23%) und 1-Vinylfulven 99 (70%) in etwa konstant. Oberhalb 800°C sinkt der Anteil 1,5-DHP leicht ab (5%), 1-Vinylfulven fällt drastisch , während Styrol stark steigt. 1,4- und 1,6-DHP bleiben etwa gleich.
1,2-Dihydropentalen isomerisiert also bei Temperaturen >800°C zum Styrol, wobei die bisher unbekannte Zwischenverbindung 1-Vinylfulven 99 bei Thermolysetemperaturen <800°C erhalten werden konnte. Damit sieht das Schema der 1,2-Dihydropentalenpyrolyse folgendermaßen aus :



Die Charakterisierung des 1-Vinylfulvens konnte wegen der großen Instabilität dieser Spezies nur NMR-spektroskopisch sowie durch das Massenspektrum (GC/MS) erfolgen.

Das 400 MHz-^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$) von 99 zeigt 8 Signale bei δ = 5,12 (ddd, 1H, 8-H), 5,50 (dd, 1H, 8'-H), 5,89 (m, 1H, 6-H), 6,06 (dm, 1H, 6'-H), 6,19 (dm, 1H, 4-H), 6,45 (dt, 1H, 3-H), 6,55 (ddd, 1H, 7-H) und 6,59 (m, 1H, 2-H).



Die Zuordnung erfolgt durch 8 HD - Experimente sowie

durch Vergleich mit Fulven [128].

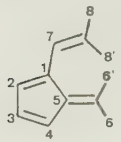
Beträge der Kopplungskonstanten (in Hz) :

$^3J_{78'} = 18,0$ $^3J_{78} = 11,0$ $^3J_{34} = 5,0$ $^3J_{23} = 2,0$

$^2J_{88'} = 1,5$ $^2J_{66'}$ ca. 0,5

Die Doppelresonanzexperimente und die Aufnahme der ^{13}C-Spektren erfolgten wegen der Labilität der Substanz bei -50^oC.

Das 100 MHz-^{13}C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$, -50^oC) zeigt 8 Signale bei δ = 113,8 (C-8), 122,3 (C-6), 125,3 (C-4), 127,8 (C-2), 129,4 (C-7), 133,0 (C-3), 133,2 (C-1) und 150,0 (C-5).



Die Zuordnung erfolgt mittels Spin-Echo-Experiment und Vergleich mit den Daten des Fulvens [128].

4.2 Katalytische Isomerisierung des 1,2-Dihydropentalens

In den NMR-Spektren des 1,2-Dihydropentalens fiel eine Verunreinigung auf, die sich trotz sorgfältiger, wiederholter chromatographischer Reinigung auf Kieselgel/Pentan nicht entfernen ließ. Anzahl und Lage der NMR-Signale ließen den Verdacht auf ein isomeres Dihydropentalen fallen. Dieses konnte durch Vergleich mit den 400 MHz-^{1}H-NMR-Spektren einer eigens dafür hergestellten Probe als 1,5-Dihydropentalen identifiziert werden. Die gaschromatographische Analyse des Rohproduktes der 1,2-

Dihydropentalensynthese zeigt kein 1,5-Dihydropentalen. Das heißt aber, daß 1,2-Dihydropentalen auf Kieselgel zu 1,5-Dihydropentalen isomerisieren muß.

Ausgehend von reinem 1,2-Dihydropentalen oder reinem 1,5-Dihydropentalen stellt sich jeweils ein Verhältnis von 84 : 16 ein:

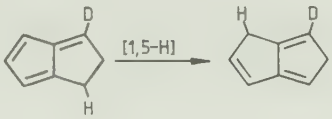
$$\text{1,2-DHP} \rightleftharpoons \text{1,5-DHP}$$

84 : 16 (290 K)

Der ΔG°-Wert beträgt 4,2 kJ/Mol (1,0 kcal/Mol).

Diese Isomerisierung erfolgt auch auf Al_2O_3 basisch Aktivität I. Bei der Aktivität III ist sie so langsam, daß sich damit das 1,2-Dihydropentalen reinigen läßt, ohne merkliche Mengen an 1,5-Isomerem zu enthalten [123]. Die durch Basen katalysierte Umwandlung ist für in 1-Stellung substituierte 1,5-Dihydropentalene beschrieben [48]. Für den Stammkörper wurde eine Isomerisierung zum 1,2-Dihydropentalen im präparativen Gaschromatographen auf 15% Apiezon M bei 98°C vermutet [76], was sich mit eigenen Erfahrungen auf 1,5 m SE 30 bei 60°C deckt.

Isomerisiert man in 3-Stellung deuteriertes 1,2-Dihydropentalen, so entsteht laut ^1H- und ^{13}C-NMR-Spektrum 6-Deuterio-1,5-dihydropentalen, dessen Bildung durch eine nicht perizyklische 1,5-Wasserstoffverschiebung zu erklären ist (vgl. Schema 4.2):



4.3 Zusammenfassung der Dihydropentalenisomerisierungen

In Schema 4.1 (S. 54) ist die C_8H_8-Energiehyperfläche im Bereich der Dihydropentalene vereinfacht dargestellt. Die Dihydropentalene, COT und Styrol sind etwa ihrer Energie entsprechend angeordnet. Ausgehend von Cyclooctatetraen **16** erhält man durch 1,5-Ringverengung die bisallylradikalische Zwischenstufe **109**, die durch 1,2-H-Shift das 1,3a-Dihydropentalen **54** bildet [131]. Das Diradikal **109** wurde bereits von Jones und Schwab [81,141] postuliert und wird seither als Zwischenstufe der COT-Pyrolyse [131] oder von Thermolysen, die zu COT [75] oder Semibullvalen [58,140] führen, angenommen. Semibullvalen und Tricyclo[3.3.0.$0^{4,8}$]octa-2,6-dien, die ebenfalls aus **109** entstehen können, werden nicht beobachtet.

Das 1,3a-Dihydropentalen läßt sich, wie die anderen Dihydropentalene auch, durch Wasserstoffverschiebungen in alle andere fünf Isomere umwandeln (Schema 4.2, S. 55). In Schema 4.1 sind nur die thermisch erlaubten und bei Cyclopentadienen gut bekannten [132,142] 1,5-Wasserstoffverschiebungen aufgeführt. Die anderen H-Verschiebungen sind aber unter katalytischen (vgl. Kap. 4.2) und vor allem pyrolytischen Bedingungen nicht auszuschließen. Das labile 1,3a-Dihydropentalen **54** und das kaum stabilere 1,6a-Dihydropentalen **58** isomerisiert über 1,4- und 1,6-Dihydropentalen **55** bzw. **57** zum stabilen 1,5-Dihydropentalen **56**. Diese Zusammenhänge treten vor allem in den Arbeiten von Klumpp und Stapersma [51,76]

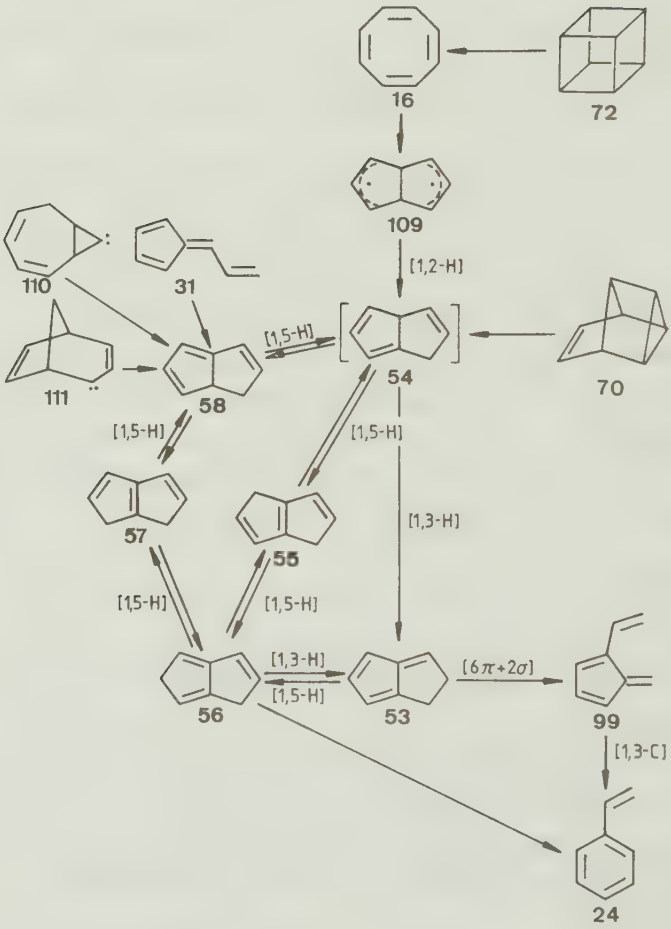
zutage.

Ausgehend von COT 16, Tetracyclo[3.3.0.$0^{2,4}$.$0^{5,6}$]oct-7-en 70 und 1,5-Dihydropentalen 56, erhielten sie auf pyrolytischem Weg immer die Dihydropentalene 55, 56, 57 und 53. Die Thermolyse von 6-Vinylfulven 31 liefert vermutlich über 58 und 57 das 1,5-Dihydropentalen [80]. Auch Cuban 72 ergibt pyrolytisch über hochschwingungsangeregtes COT die Dihydropentalene 55, 56 und 53 [78,130]. Die Bildung von 1,5- und 1,2-Dihydropentalen 56 und 53 auf thermischem Weg aus COT 16 ist von Troe [79] beschrieben und von Martin [131] erwähnt worden.

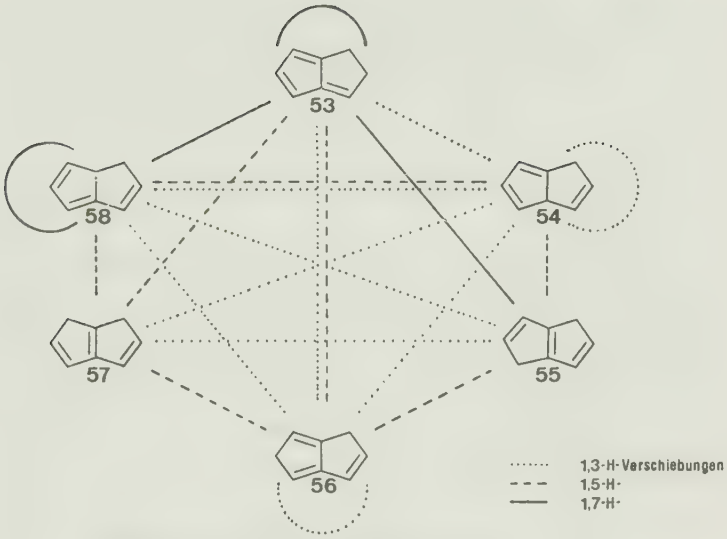
Durch Carbenumlagerungen bei tieferen Temperaturen (-30°C bis +30°C) erhält man aus 110 [50,136] und 111 [136] die Dihydropentalene 58, 57, 56 und 55. Bemerkenswert daran ist die Tatsache, daß das instabile 1,6a-Dihydropentalen 58 außer als Abfangprodukt [50,136] auch bei -30°C NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte [50]. Die thermisch labilen Dihydropentalene 55 und 57, die als Abfangprodukte bekannt sind, konnten im Rahmen dieser Arbeit erstmals NMR-spektroskopisch untersucht werden.

1,2-Dihydropentalen wurde bei der "kalten" Carbenumlagerung nicht nachgewiesen, während es bei fast allen thermischen Umwandlungen als Nebenprodukt beschrieben ist. Das 1,2-Dihydropentalen 53 steht etwas abseits in der DHP-Familie, da es nicht durch perizyklischen 1,5-H-Shift, sondern nur durch thermisch verbotene Wasserstoffverschiebungen aus den anderen Dihydropentalenen

entstehen kann (vgl. Schema 4.2).



Schema 4.1 : Schemat. Darstellung der C_8H_8 - Energiehyperfläche im Bereich der Dihydropentalene



Schema 4.2 : Durch Wasserstoffverschiebung mögliche Isomerisierungen der Dihydropentalene untereinander

Die Umwandlung von 1,5- in 1,2-DHP kann durch 1,3-, oder wie bei der Isomerisierung auf Kieselgel nachgewiesen, durch nichtzyklische 1,5-H-Verschiebung erfolgen. Dieser energetisch anspruchsvollere Produktkanal ist aber bei den Carbenumlagerungen verschlossen und öffnet sich erst unter thermolytischen Bedingungen, wobei der Anteil an 1,2-Dihydropentalen 53 mit höherer Temperatur ansteigt. Diesem Anstieg sind aber Grenzen gesetzt, obwohl das im Vergleich zum 1,5-Dihydropentalen thermodynamisch um 1 kcal/mol günstigere Isomer entsteht. Mit

steigender Temperatur gewinnen nämlich die Produktkanäle vom 1,2-Dihydropentalen 53 über das 1-Vinylfulven 99 zum Styrol 24 (vgl. Kap. 4.1) sowie vom 1,5-Dihydropentalen 56 zum Styrol [79] an Bedeutung. Der Weg von 99 nach 24 entspricht der thermischen Isomerisierung von Fulven zu Benzol [143].

Die hohe Energiebarriere für die Umwandlung von 1,5- in 1,2-Dihydropentalen 56 $\rightleftharpoons$ 53 kann durch Katalysatoren wie Kieselgel oder Aluminiumoxid (basisch) bei Raumtemperatur erniedrigt werden (vgl. Kap. 4.2). Dadurch besteht die Möglichkeit, die 5-stufige 1,2-Dihydropentalensynthese [48] erheblich zu verkürzen :

$$\text{COT} \xrightarrow{\Delta} \text{1,5-DHP} \xrightarrow{\text{Kieselgel}} \text{1,2-DHP}$$

Die Ausbeute bei der klassischen 1,2-Dihydropentalensynthese beträgt bezogen auf Propargylalkohol 6%, ausgehend von COT läßt sich eine Ausbeute von 30% erreichen!

5. Additionsreaktionen von 1,2-, 1,4-, 1,5- und 1,6-Dihydropentalen mit Tetracyanoethylen

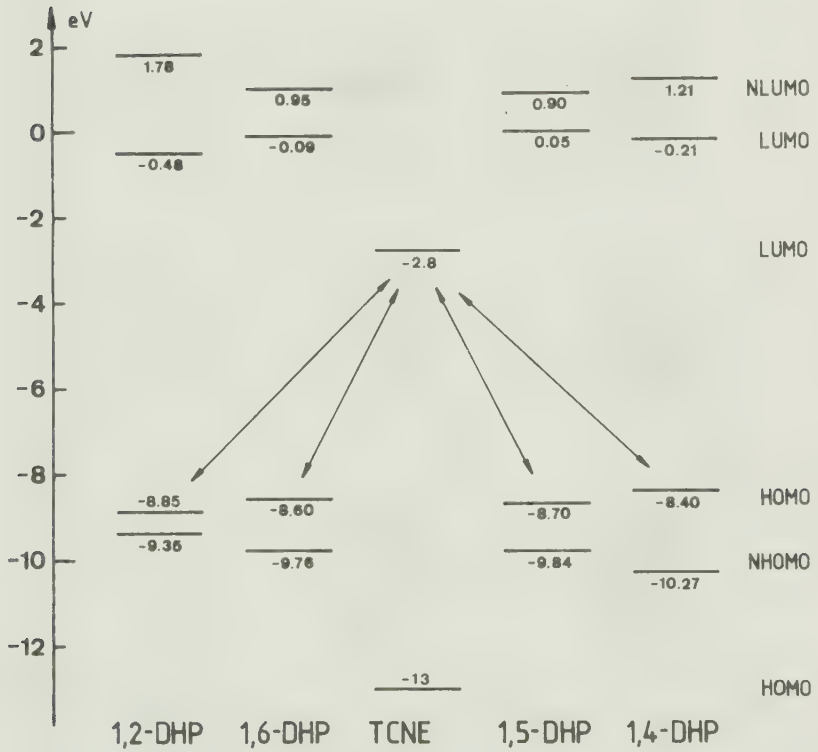


Abb. 5.1 : Grenzorbitalenergien von 1,2-, 1,4-, 1,5- und 1,6-Dihydropentalen sowie TCNE

In Abbildung 5.2 sind die Grenzorbitale und in Abb. 5.1 deren Energie, wie sie aus MNDO - Rechnungen für die

Dihydropentalene erhalten werden, dargestellt. Weiterhin sind die entsprechenden Daten des Tetracyanoethylens 114 (TCNE) aufgeführt.

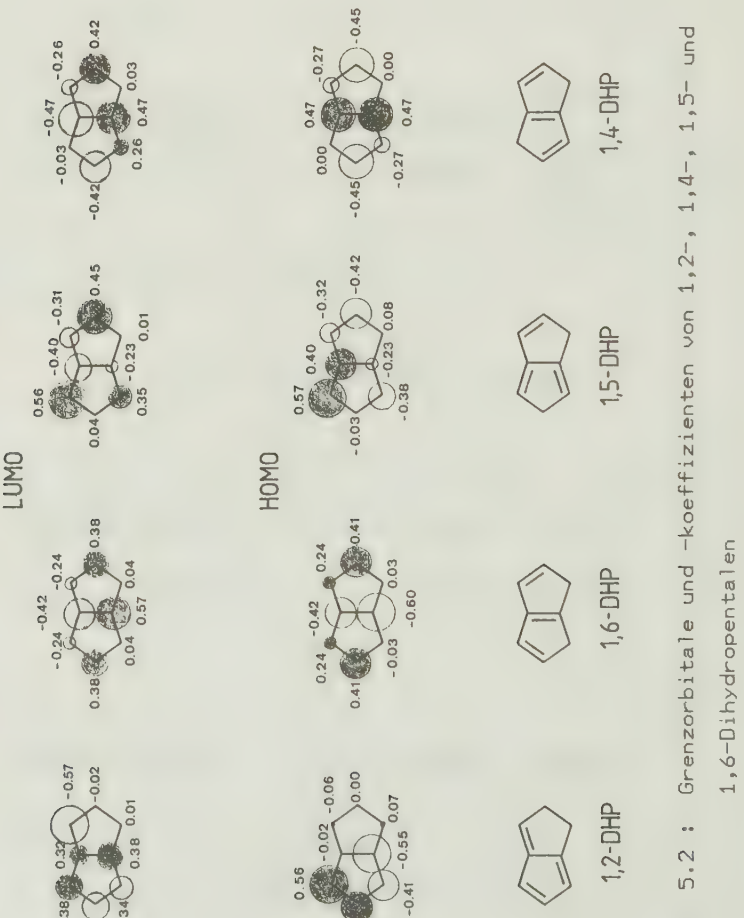


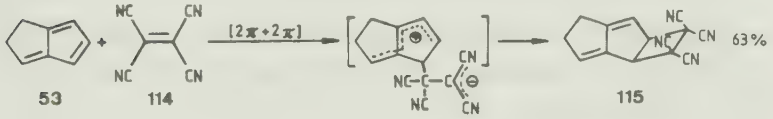
Abb. 5.2 : Grenzorbitale und -koeffizienten von 1,2-, 1,4-, 1,5- und 1,6-Dihydropentalen

Die LUMO - Energie des TCNE´s ist grob geschätzt (vgl. Lit. 145 -147). Anhand der Abb. 5.1 ist erkennbar, daß die Wechselwirkung HOMO (DHP) - LUMO (TCNE) entscheidend ist.

5.1 Addition von TCNE an 1,2-Dihydropentalen

5.1.1 Synthese von 4,4,5,5-Tetracyanotricyclo-[5.3.0.$0^{3,6}$]deca-1,7-dien

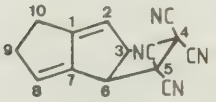
Durch Umsetzung von 1,2-Dihydropentalen **53** in Pentan mit Tetracyanoethylen **114** in Chloroform bei Raumtemperatur erhält man das 1 : 1 - Addukt 4,4,5,5-Tetracyanotricyclo[5.3.0.$0^{3,6}$]deca-1,7-dien **115** in 63% Ausbeute.



53 114 115

Hierbei reagiert das LUMO des TCNE´s in einer nicht konzertierten [2π+ 2π]-Cycloaddition mit der im HOMO des 1,2-Dihydropentalens elektronenreichsten (vgl. Abb. 5.2) und sterisch am wenigsten gehinderten Doppelbindung zwischen den C-Atomen 4 und 5. **115** hat 2 enantiomere Formen. Die Verbindung **115** ist farblos, kristallin und fängt bei 140°C an, sich zu zersetzen.

5.1.2 Spektroskopische Charakterisierung



Das 400 MHz-^{1}H-NMR-Spektrum (CD_3COCD_3) zeigt 6 Signalgruppen bei δ = 2,61 (m, 2H, 10-H, AB), 3,00 (m, 2H, 9-H), 4,56 (dq, 1H, 6-H), 4,81 (dm, 1H, 3-H), 5,54 (sbr, 1H, 2-H) und 6,14 (sbr, 1H, 8-H). Die Zuordnung ist durch 6 HD - Experimente und Vergleich mit dem Spektrum des 1,2-Dihydropentalens gesichert.

Beträge der Kopplungskonstanten (in Hz) :

$^3J_{36}$ = 7,0 $^3J_{910}$ = 5,5 $^3J_{89}$ = 2,5 $^3J_{23}$ = 2,0

$^4J_{68}$ = 2,0 $^5J_{69}$ = 2,0 $^5J_{310}$ = 2,0 $^5J_{38}$ = 1,0

$^5J_{29}$ = 1,0 $^6J_{39}$ < 0,5 $^4J_{26}$ << 0,5

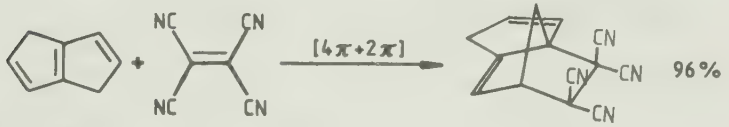
Das 100 MHz-^{13}C-NMR-Spektrum (CD_3COCD_3) zeigt 14 Signale bei δ = 23,4 (C-10), 39,0 (C-9), 41,5 (C-4)*, 42,7 (C-5)*, 43,7 (C-6), 60,9 (C-3), 110,8 / 111,2 / 112,8 / 112,9 (CN-Gruppen), 113,8 (C-2), 131,9 (C-8), 150,6 (C-1)* und 167,5 (C-7)*.

Die quartären C-Atome 4/5 und 1/7 können nicht eindeutig zugeordnet werden. Die Paare 9/10, 3/6 und 2/8 wurden durch 3 SFD - Experimente eindeutig zugeordnet.

5.2 Addition von TCNE an 1,4-Dihydropentalen

5.2.1 Synthese von 8,8,9,9-Tetracyanotricyclo-[5.2.1.$0^{1,5}$]deca-2,5-dien

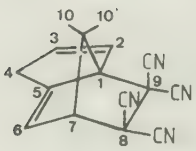
Durch Umsetzung des Rohpyrolysats der COT - Thermolyse (Kap. 3.3) in Chloroform mit TCNE in Essigester bei Raumtemperatur erhält man mit 96% Ausbeute das 1 : 1 - Addukt 8,8,9,9-Tetracyanotricyclo[5.2.1.$0^{1,5}$]deca-2,5-dien **116**.



55 **114** **116**

Es handelt sich hierbei um eine normale Diels-Alder-Addition, bei der das LUMO des TCNE´s mit dem HOMO des 1,4-Dihydropentalens an den C-Atomen 2 und 6a bzw. 5 und 3a wechselwirkt. Das Produkt ist farblos, kristallin und zersetzt sich ab 145°C. Das hier beschriebene Addukt des 1,4-Dihydropentalens und das in 5.3 beschriebene Addukt des 1,6-Dihydropentalens konnten säulenchromatographisch nicht vollständig getrennt werden. Es wurde lediglich eine An- bzw. Abreicherung erzielt.

5.2.2 Spektroskopische Charakterisierung



Das 400 MHz-^{1}H-NMR-Spektrum ($CD_3COCD_3/CDCl_3$ = 1 : 1) zeigt 7 Signale bei δ = 1,89 (dd, 1H, 10-H), 2,08 (dd, 1H, 10'-H), 2,93 (m, 2H, 4-H, AB), 3,97 (m, 1H, 7-H), 5,84 (dtd, 1H, 2-H), 6,02 (m, 1H, 6-H) und 6,34 (dt, 1H, 3-H).

Die Zuordnung ist durch fünf HD- und ein NOE - Experiment gesichert.

Die Beträge der Kopplungskonstanten (in Hz) :

$^2J_{1010'}$ = 11,0 $^3J_{23}$ = 6,0 $^3J_{67}$ = 3,0 $^4J_{24}$ = 2,5

$^3J_{34}$ = 2,3 $^4J_{46}$ = 2,0 $^3J_{710}$ = 1,8* $^3J_{710'}$ = 1,5*

$^5J_{26}$ = 1,0 $^6J_{37}$ < 0,5

Die mit * gekennzeichneten Kopplungskonstanten können vertauscht werden.

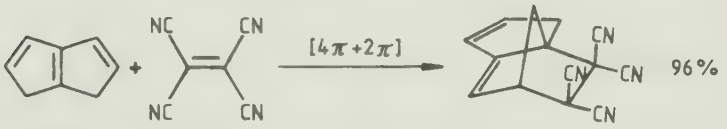
Das 100 MHz-^{13}C-NMR-Spektrum (CD_3COCD_3) zeigt 13 Signale bei δ = 32,8 (C-10), 48,1 (C-9, C-8), 52,6 (C-4), 60,8 (C-7), 81,5 (C-1), 112,4 / 113,17 / 113,21 / 114,1 CN-Gruppen), 124,2 (C-6), 126,1 (C-2), 144,6 (C-3) und 157,6 (C-5).

Die Zuordnung wird durch ein Spin-Echo-Experiment erleichtert und erfolgt bei den C-Atomen 2, 3 und 6 durch Vergleich mit 1,5-Dihydropentalen.

5.3 Addition von TCNE an 1,6-Dihydropentalen

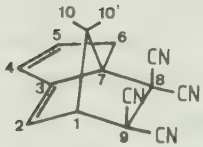
5.3.1 Synthese von 8,8,9,9-Tetracyanotricyclo-[5.2.1.$0^{3,7}$]deca-2,4-dien

Das Rohpyrolysat der COT-Pyrolyse wird wie in 5.2.1 beschrieben umgesetzt. Man erhält in 96% Ausbeute das 8,8,9,9-Tetracyanotricyclo[5.2.1.$0^{3,7}$]deca-2,4-dien 117. Ab 145°C tritt Zersetzung ein.



57 114 117

5.3.2 Spektroskopische Charakterisierung



Das 400 MHz-^{1}H-NMR-Spektrum ($CD_3COCD_3/CDCl_3$ = 1 : 1) zeigt 7 Signale bei δ = 1,84 (dd, 1H, 10-H), 2,03 (dbr, 1H, 10´-H), 2,71 (m, 2H, 6-H, AB), 4,02 (m, 1H, 1-H), 5,78 (dbr, 1H, 2-H), 6,15 (tt, 1H, 5-H) und 6,40 (tt, 1H, 4-H).

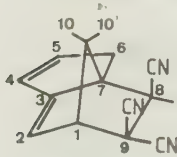
Die Zuordnung ist durch fünf HD - Experimente gesichert.

Die Beträge der Kopplungskonstanten (in Hz) :

$^2J_{1010'}$ = 11,5 $^3J_{45}$ = 5,5 $^3J_{12}$ = 3,0 $^4J_{46}$ = 2,5

$^3J_{56}$ = 2,0 $^3J_{110'}$ = 1,5 $^3J_{110}$ = 1,5 $^5J_{510}$ = 1,0

Das 100 MHz-^{13}C-NMR-Spektrum (CD_3COCD_3) zeigt 13 Signale



bei δ = 34,2 (C-10), 50,4 (C-6), 50,8 (C-8, C-9), 61,8 (C-1), 76,8 (C-7), 111,8 / 113,2 / 113,3 / 113,8 (CN-Gruppen), 118,8 (C-2), 126,0 (C-4), 147,9 (C-5) und 162,0 (C-3).

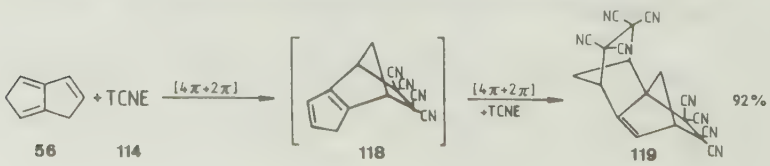
Die Zuordnung der olefinischen H-tragenden C-Atome erfolgt nach Vergleich mit 1,5-Dihydropentalen (s. S. 39).

5.4 Addition von TCNE an 1,5 -Dihydropentalen

5.4.1 Synthese von 5,5,6,6,9,9,10,10-Octacyanotetracyclo[6.2.1.1^{4,7}.0^{3,8}]dodec-2-en

Das Rohpyrolysat der COT-Pyrolyse wird wie in Kap. 5.2.1 beschrieben umgesetzt. Man erhält nach säulenchromatographischer Trennung (Kieselgel/Petrolether/Essigester = 1 : 3) das 5,5,6,6,9,9,10,10-Octacyanotetracyclo[6.2.1.1^{4,7}.0^{3,8}]dodec-2-en **119** in 92% Ausbeute. Oberhalb von 210°C zersetzt sich die Substanz.

Es handelt sich um eine Domino-Diels-Alder-Reaktion, bei der sich ein durch die erste Addition gebildetes Dien **118** mit weiterem Tetracyanoethylen umsetzt.

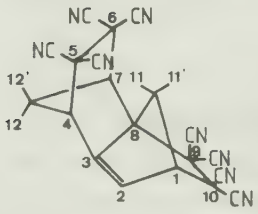


56 **114** **118** **119**

Der Angriff des zweiten Tetracyanoethylens kann von zwei Seiten erfolgen, wobei die Annäherung von der nicht durch die Nitrilgruppen behinderten Seite wahrscheinlicher ist. Dieselben Überlegungen gelten auch für Hexafluorbutin-2 als Reagenz [51,76].

5.4.2 Spektroskopische Charakterisierung

Das 400 MHz-^{1}H-NMR-Spektrum (CD_3COCD_3) zeigt 8 Signale bei δ = 2,41 (ddd, 1H, 11'-H), 2,83 (dtd, 1H, 12'-H), 3,03 (dd, 1H, 11-H), 3,85 (dt, 1H, 12-H), 4,70 (p, 1H, 4-H), 4,73 (m, 1H, 7-H), 4,75 (dtd, 1H, 1-H) und 6,98 (dt, 1H, 2-H).

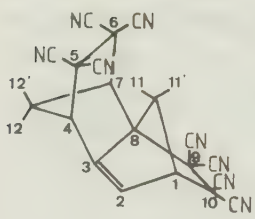


Die Zuordnung ist durch 5 HD- und 3 INDOR - Experimente gesichert.

Die Beträge der Kopplungskonstanten (in Hz) :

$^2J_{1212'}$ = 15,0	$^2J_{1111'}$ = 12,0	$^3J_{12}$ = 3,5
$^3J_{111}$ = 1,8	$^3J_{111'}$ = 1,8	$^3J_{412}$ = 1,8
$^3J_{712}$ = 1,8	$^4J_{211'}$ = 1,0	$^4J_{24}$ = 0,7
$^4J_{47}$ = 0,7	$^6J_{112'}$ = 0,5	

Das 100 MHz-^{13}C-NMR-Spektrum (CD_3SOCD_3) zeigt 20 Signale bei δ = 41,3 (C-12), 47,1 (C-5)*, 47,5 (C-6)*, 48,9 (C-9)*, 49,6 (C-11), 49,7 (C-10)*, 51,07 (C-4), 51,11 (C-7), 58,2 (C-1), 70,0 (C-8), 111,0/111,2/111,5/111,6/111,9/112,1/112,6/112,7 (CN-Gruppen), 132,2 (C-2) und 151,3 (C-3).



Die quartären C-Atome 5, 6, 9 und 10 sind nicht eindeutig zugeordnet. Die Zuordnung von C-11 und C-12 sowie C-4 und C-7 geschieht analog zu der im Hexafluorbutin-2-abfangprodukt [17].

Aus dem Protonenspektrum erhält man einen Hinweis auf die Anordnung der Tetracyanoethylenbrücken :

Greifen die TCNE - Moleküle von der gleichen Seite an, so ergibt sich in dem entstehenden Addukt für beide CH_2-Gruppen dieselbe Situation wie für die CH_2-Gruppen an C-10 in den Monoaddukten 116 und 117. Dort weist ein Proton genau zwischen zwei Cyanogruppen, während das andere Proton nicht im Einflußbereich der CN-Gruppen liegt. Die Differenz der chemischen Verschiebung dieser beiden Protonen beträgt 0,2 ppm bei 116 und 117. Einen ähnlichen Betrag sollte man auch für das Bisaddukt erwarten dürfen.

Die tatsächlichen $\Delta\delta$ -Werte betragen aber 0,6 und 1,0 ppm! Die Erklärung liefert das Modell des Adduktes. Jeweils ein Proton der CH_2-Gruppen befindet sich wie bei 116 und 117 im Bereich zwischen zwei Cyanogruppen. Das

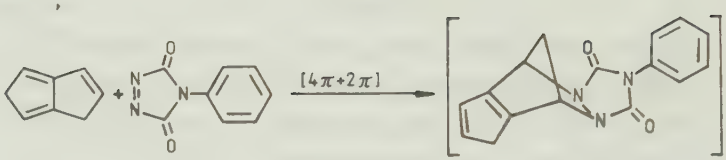
jeweils andere Proton zeigt im Unterschied dazu direkt auf eine C-N-Dreifachbindung, der es sehr nahe kommt. Daraus resultiert der relativ große Unterschied der Verschiebungswerte der geminalen Protonen der CH_2-Gruppen. Nach dem Entschirmungsmodell für C-N-Dreifachbindungen werden die entsprechenden Protonen 11-H und 12-H bei tieferem Feld zugeordnet.
Wie von Klumpp [51,76] und Brinker [17,134] beschrieben, reagiert 1,5-Dihydropentalen mit Hexafluorbutin-2 ebenfalls in einer Domino-Diels-Alder-Reaktion.

6. Addition von N-Phenyltriazolindion an 1,2-Dihydropentalen

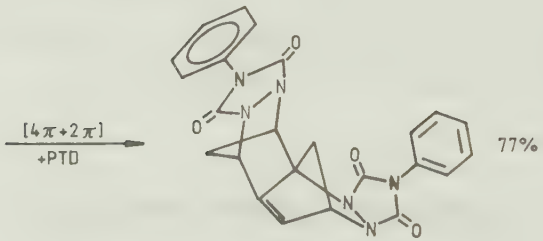
6.1 Synthese von 7,14-Diphenyl-5,7,9,12,14,16-hexaaza-hexacyclo[9.5.1.1^{4,10}.0^{3,11}.0^{5,9}.0^{12,16}]octadec-2-en-6,8,13,15-tetraon

Tropft man bei -14°C N-Phenyltriazolindion (PTD) **120** in Chloroform zur Rohmischung der COT-Pyrolyse (ebenfalls in Chloroform), so erhält man nach dem Umkristallisieren des Rohproduktes in 77% Ausbeute das Bisaddukt 7,14-Diphenyl-5,7,9,12,14,16-hexaazahexacyclo-[9.5.1.1^{4,10}.0^{3,11}.0^{5,9}.0^{12,16}]octadec-2-en-6,8,13,15-tetraon **122**. Das Produkt zersetzt sich zwischen 180°C

und 210°C.



56 120 121

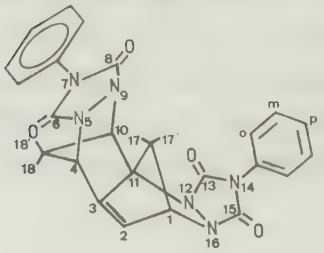


122

Hierbei handelt es sich wie bei der Umsetzung mit TCNE um eine Domino-Diels-Alder-Reaktion.

6.2 Spektroskopische Charakterisierung

Das 400 MHz-^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$) zeigt 9 Signale bei



δ = 2,11 (dd, 1H, 17-H), 2,16 (ddd, 1H, 17′-H, zusammen mit 17-H AB-System), 2,70 (dtbr, 1H, 18′-H), 3,30 (dt, 1H, 18-H), 5,20 (sbr, 1H, 4-H), 5,28 (dt, 1H, 1-H), 5,65 (dt,

1H, 10-H), 6,40 (dd, 1H, 2-H) und 7,45 (m, 10H, Aromaten).

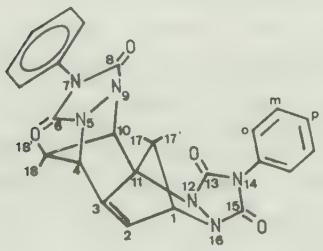
Die Zuordnung erfolgt durch HD- und INDOR-Experimente. Die eindeutige Zuordnung von 4-H ist durch NOE-Experimente möglich. Durch die Beobachtung von Fernkopplungen zwischen 17′-H und 4-H bzw. 18′-H und 1-H lassen sich die gestrichenen H-Atome eindeutig zuordnen. Nur diese Atome befinden sich mit den Atomen 4-H bzw. 1-H in einer beinahe koplanaren Anordnung, welche eine solche long - range - Kopplung ermöglicht.

Die Beträge der Kopplungskonstanten (in Hz):

$^2J_{1818'} = 11,5$	$^2J_{1717'} = 9,8$	$^3J_{1018'} = 2,9$
$^3J_{23} = 2,7$	$^3J_{1018} = 2,0$	$^3J_{117'} = 1,7$
$^3J_{117} = 1,2$	$^4J_{24} = 1,0$	$^4J_{217'} = 0,7$

Aus NOE-Messungen ergab sich kein Hinweis darauf, daß die beiden CH_2-Gruppen räumlich benachbart sind. Es ist daher anzunehmen, daß der Angriff der beiden PTD-Moleküle von entgegengesetzten Seiten erfolgt, analog der Addition von Tetracyanoethylen (Kap. 5.4).

Das 100 MHz-^{13}C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$) zeigt 20 Signale bei δ = 44,4 (C-18), 48,6 (C-17), 57,6 (C-4), 59,4 (C-10), 69,1 (C-1), 82,3 (C-11), 124,0 (C-2), 125,2/125,4 (o-C-Atome der beiden Phenylringe), 128,7/128,8 (p-



C-Atome der Phenylringe), ~129,3/129,4 (m-C-Atome der Phenylringe), 131,1/131,2 (quartäre C-Atome der Phenylringe), 152,1 (C-3), 155,3/155,5/157,3/157,5 (Carbonyl-C-Atome).
Die Zuordnung der Kohlenstoffatome erfolgt durch 4 SFD - Experimente, die der aromatischen C-Atome wird mit Hilfe eines Inkrementsystems [129] möglich.

7. Cycloadditionen an 1,2-Dihydropentalen

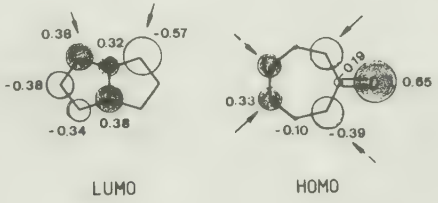
1,2-Dihydropentalen kann im Prinzip 2, 4 oder 6π - Elektronen für Cycloadditionen zur Verfügung stellen. Durch Reaktion mit verschiedenen Partnern sollen diese Möglichkeiten ausgelotet werden (vgl. Kap. 5).

7.1 Cycloaddition von Tropon an 1,2-Dihydropentalen

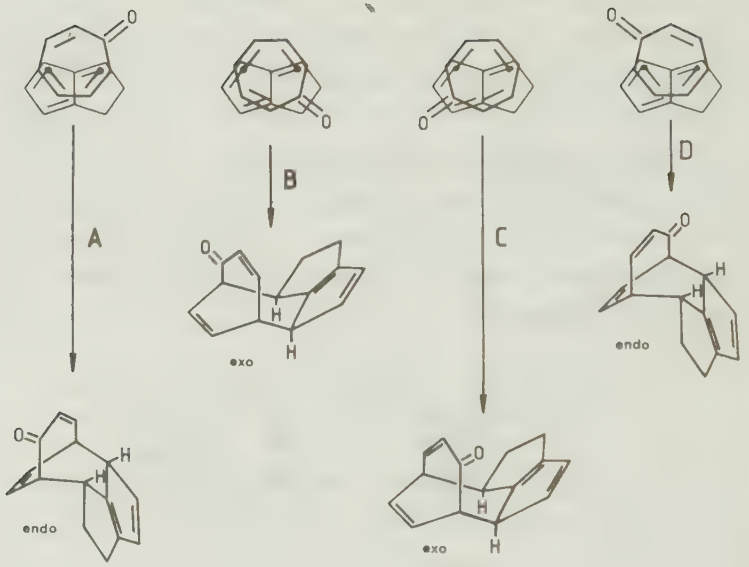
7.1.1 Synthese von Hexacyclo-[12.3.2.1^{2,9}.1^{2,13}.1^{3,8}.0^{10,21}]docosa-4,6,10^{21},15,18-pentaen-17,22-dion

Erhitzt man 1,2-DHP und Tropon **123** in Benzol 40 Stunden am Rückfluß, so erhält man in 76% Ausbeute das Bisaddukt Hexacyclo[12.3.2.1^{2,9}.1^{2,13}.1^{3,8}.0^{10,21}]docosa-4,6,10^{21},15,18-pentaen-17,22-dion **126**. Die Verbindung schmilzt bei 181°C unter Zersetzung.

Die erste Addition eines Troponmoleküls an das 1,2-Dihydropentalen ist eine thermisch erlaubte [4π + 2π]-Cycloaddition, wobei Tropon als 4π - und 1,2-Dihydropentalen als 6π - Komponente wirkt. Für die Reaktion als 6π - Komponente ist das LUMO des 1,2-Dihydropentalens zuständig, da hier große Koeffizienten an den beteiligten Orbitalen vorliegen. Im HOMO sind zwei der Koeffizienten gleich null (vgl. Abb. 5.2). Tropon agiert mit seinem HOMO [149].



Das Tropon kann sich auf 4 Arten von oben dem 1,2-Dihydropentalen nähern (s. S. 72).
Die analoge Annäherung von unten an das 1,2-Dihydropentalen liefert die Enantiomeren.
Unter dem Gesichtspunkt der sekundären Orbitalwechselwirkungen sind die Wege B und D ungünstig, da hier nur antibindende sek. Orbitalwechselwirkungen möglich sind. Bei Weg A könnte eine schwache bindende Wechselwirkung auftreten. Der weitaus günstigste Weg ist jedoch C, bei dem eine starke bindende neben je zwei schwächeren bindenden und antibindenden Wechselwirkungen vorliegt.

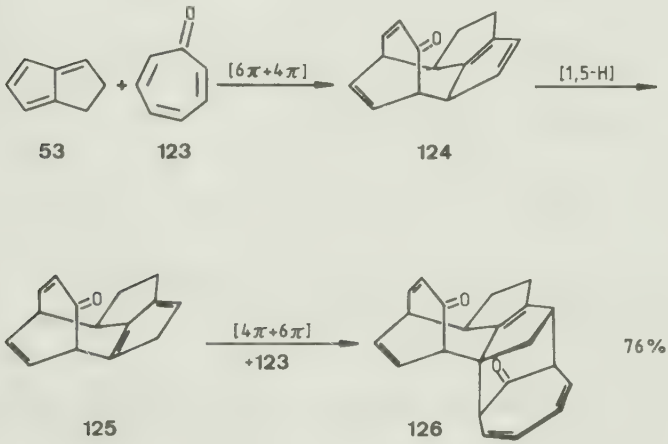


124

Durch den Einfluß der sekundären Orbitalwechselwirkungen ist also als erstes Addukt von Tropon mit 1,2-Dihydropentalen die Spezies 124 zu erwarten. Unter den gegebenen Reaktionsbedingungen erfährt 124 einen perizyklischen 1,5-H-Shift zu 125.

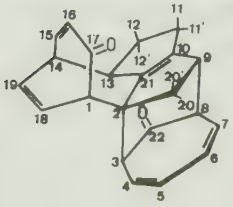
Das Monoaddukt 125 wird hier nicht nachgewiesen. Bei der Reaktion von Dimethylfulven mit Tropon wird es aber von Houk [148] als Zwischenstufe charakterisiert. Das konjugierte Diensystem in 125 reagiert mit Tropon 123 in einer zweiten $[4\pi + 6\pi]$- Cycloaddition zum Bisaddukt 126. Diesmal fungiert Tropon als 6π - Komponente (LUMO) und greift von der sterisch weniger gehinderten Seite, also von unten, an. Außerdem erfolgt die Annäherung so,

daß sich die Carbonylgruppe, nicht aber das Triensystem des Tropons, unter das Diensystem in 125 schiebt, was sterisch günstiger ist.



Die außerordentlich hohe Regio- und Stereoselektivität, die bei der doppelten Addition von Tropon an 1,2-Dihydropentalen auftritt, wurde auch von Houk [148] für die Addition von Tropon an Dimethylfulven beschrieben.

7.1.2 Spektroskopische Charakterisierung



Das 400 MHz-^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$) zeigt 19 Signalgruppen bei δ = 1,39 (ddt, 1H, 20´-H), 1,66 (m, 1H, 12´-H), 2,05 (m, 1H, 11´-H), 2,07 (d, 1H, 20-H), 2,19 (m, 2H, 11-H u. 12-H), 2,81 (m, 1H, 13-H), 2,89 (tbr, 1H, 9-H), 3,15 (dt, 1H,

1-H), 3,17 (dd, 1H, 8-H), 3,26 (tdd, 1H, 14-H), 3,33 (ddd, 1H, 3-H), 5,66 (dd, 1H, 4-H), 5,67 (dd, 1H, 7-H), 5,88 (ddd, 1H, 18-H), 6,01 (dd, 1H, 16-H), 6,04 (dd, 1H, 5-H)*, 6,10 (dd, 1H, 6-H)*, 6,37 (dd, 1H, 19-H) und 6,56 (dd, 1H, 15-H).

Die Wasserstoffatome 5 und 6 können nicht eindeutig zugeordnet werden. Die restliche Zuordnung ist durch 11 HD-Experimente gesichert.

Führt man die Addition von Tropon an in 3-Stellung deuteriertem 1,2-Dihydropentalen durch, so erhält man in Position 13 deuteriertes Bisaddukt. Das Spektrum dieser Verbindung sichert die Zuordnung zusätzlich ab.

Bei der Konstitutionsermittlung des Bisadduktes sind drei Punkte hervorzuheben:

1) Da 15-H mit einem Brückenkopfwasserstoffatom koppelt, das seinerseits mit einem Brücken-H, nämlich 13-H, wechselwirkt, kann die Enon-Brücke nicht umgekehrt liegen.

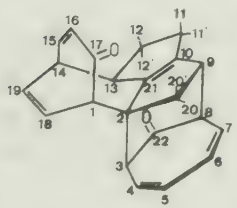
2) Die exo-Orientierung bei der Addition des ersten Troponmoleküls zeigt sich in der unterschiedlichen chemischen Verschiebung der Wasserstoffatome an C-12: analog wie bei 20- und 20'-H steht ein Proton im Einflußbereich einer Doppelbindung, das andere jedoch nicht.

3) Das zweite Troponmolekül addiert sich in der oben beschriebenen Weise, da sich nur so die Kopplung zwischen 3-H und 20'-H bzw. 8-H und 20'-H (W-Typ) erklären läßt.

Die Beträge der Kopplungskonstanten (in Hz):

$^2J_{1212'}$ = 12,0	$^2J_{2020'}$ = 12,0	$^3J_{1516}$ = 12,0
$^3J_{45}$ = 11,0	$^3J_{67}$ = 11,0	$^3J_{1819}$ = 10,0
$^3J_{1\ 18}$ = 8,0	$^3J_{1415}$ = 8,0	$^3J_{1419}$ = 8,0
$^3J_{56}$ = 7,5	$^3J_{920'}$ = 4,5	$^3J_{89}$ = 4,0
$^3J_{920'}$ = 4,0	$^3J_{1314}$ = 3,0	$^4J_{38}$ = 3,0
$^4J_{1416}$ = 1,5	$^4J_{320'}$ = 1,0	$^4J_{820'}$ = 1,0
$^4J_{1\ 19}$ = 1,0	$^4J_{1418}$ = 1,0	

Das 100 MHz-^{13}C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$) zeigt 22 Signale



bei δ = 27,8 (C-11), 32,7 (C-12), 40,4 (C-20), 41,5 (C-14), 43,7 (C-13), 45,7 (C-9), 54,9 (C-2), 55,0 (C-3), 56,6 (C-1), 57,4 (C-8), 125,1 (C-18), 125,6 (C-4)*, 126,7 (C-7)*, 128,3 (C-5)*, 128,4 (C-6)*, 133,5 (C-16), 138,4 (C-19), 147,3 (C-15), 149,7 (C-10), 151,5 (C-21), 196,0 (C-17) und 206,8 (C-22).

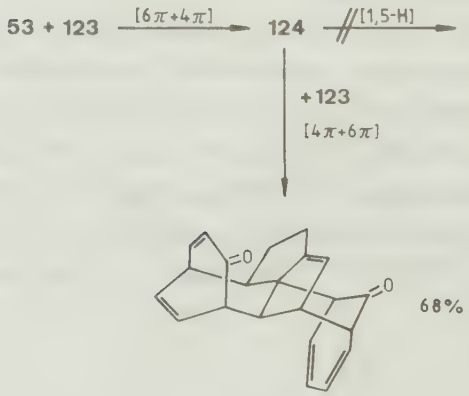
C-2 wird durch ein Spin-Echo-Experiment, C-13 durch Deuterierung eindeutig zugeordnet. Die richtige Zuordnung der C-Atome 3, 9, 11, 12, 13, 14, 15, 18, 19 und 20 gelingt durch SFD-Experimente. C-10 und C-21 werden über long-range-Kopplungen in SFD-Experimenten und die restlichen Kohlenstoffatome durch Vergleich mit ähnlichen Verbindungen [129,139,150] zugeordnet. C-5/6 und C-4/7

sind nicht eindeutig festzulegen.

7.1.3 Synthese von Hexacyclo-[13.3.2.1^{3,11}.1^{4,9}.0^{2,10}.0^{10,14}]docosa-5,7,11^{21},16,19-pentaen-18,22-dion

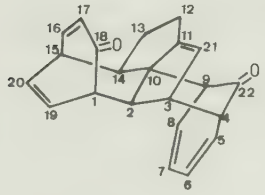
Vereinigt man Lösungen von 1,2-Dihydropentalen in Pentan und Tropon in Ether und läßt diese Mischung vier Wochen bei Raumtemperatur stehen, so erhält man in 68% Ausbeute das Hexacyclo[13.3.2.1^{3,11}.1^{4,9}.0^{2,10}.0^{10,14}]docosa-5,7,11^{21},16,19-pentaen-18,22-dion **127**. Die farblosen Kristalle schmelzen bei 156°C.

Die erste Addition von Tropon an 1,2-Dihydropentalen erfolgt wie in 7.1.1 beschrieben. Bei Raumtemperatur ist dann allerdings keine 1,5-Wasserstoffverschiebung möglich und die Addition des zweiten Tropons erfolgt an das primäre Additionsprodukt.



127

7.1.4 Spektroskopische Charakterisierung



Das 400 MHz-^{1}H-NMR-Spektrum wurde in $CDCl_3$ und in C_6D_6 aufgenommen. Die Spektren zeigen 18 bzw. 19 Signale bei δ =

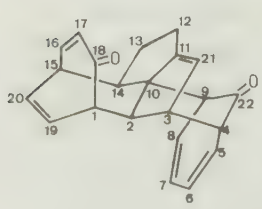
$CDCl_3$	C_6D_6
2,03 (m, 2H, 13-H u. 14-H)	1,30 (dd, 1H, 13-H)
2,21 (m, 2H, 12-H)	1,38 (dd, 1H, 14-H)
2,53 (m, 1H, 13-H)	1,80 (m, 1H, 13-H)
2,98 (d, 1H, 2-H)	1,91 (m, 2H, 12-H)
3,03 (dd, 1H, 9-H)	2,30 (ddd, 1H,15-H)
3,13 (ddt, 1H, 1-H)	2,90 (d, 1H, 2-H)
3,17 (ddd, 1H, 15-H)	2,95 (dd, 1H, 9-H)
3,28 (t, 1H, 3-H)	3,07 (ddt, 1H, 1-H)
3,32 (dt, 1H, 4-H)	3,11 (t, 1H, 3-H)
5,09 (dt, 1H, 21-H)	3,16 (dt, 1H, 4-H)
5,65 (dd, 1H, 8-H)	4,93 (ddd, 1H, 21-H)
5,70 (dd, 1H, 5-H)	5,32 (dd, 1H, 8-H)
5,89 (dd, 1H, 17-H)	5,35 (dd, 1H, 5-H)
5,98 (ddd, 1H, 19-H)	5,59 (ddd, 1H, 19-H)
6,02 (dd, 1H, 7-H)	5,69 (ddd, 1H, 20-H)
6,09 (dd, 1H, 6-H)	5,71 (dd, 1H, 7-H)
6,16 (ddd, 1H, 20-H)	5,82 (dd, 1H, 6-H)
6,89 (dd, 1H, 16-H)	5,88 (dd, 1H, 17-H)
	6,08 (dd, 1H, 16-H)

Die Zuordnung erfolgt eindeutig durch 8 HD-Experimente in $CDCl_3$ und 4 HD-Experimente in C_6D_6. Einen Hinweis auf die "endo" - Anordnung des zweiten Troponmoleküls (wie oben gezeichnet) erhält man durch die Beobachtung einer long-range-Kopplung zwischen 1-H und 9-H ($|^5J_{19}|$ = 1,5 Hz). Bei der "exo" - Anordnung des zweiten Troponmoleküls wäre die dafür notwendige koplanare Anordnung von 1-H und 9-H in W-Form nicht gegeben.

Die Beträge der Kopplungskonstanten (in Hz):

$^2J_{1313'}$ = 14,0	$^3J_{1617}$ = 12,0	$^3J_{56}$ = 11,0
$^3J_{78}$ = 11,0	$^3J_{1213}$ = 10,0	$^3J_{1516}$ = 9,0
$^3J_{1920}$ = 9,0	$^3J_{1\,19}$ = 8,0	$^3J_{1314}$ = 8,0
$^3J_{1520}$ = 8,0	$^3J_{45}$ = 7,5	$^3J_{89}$ = 7,5
$^3J_{1415}$ = 5,5	$^3J_{12}$ = 5,0	$^3J_{34}$ = 3,5
$^4J_{49}$ = 3,5	$^3J_{321}$ = 3,0	$^4J_{1221}$ = 2,5
$^4J_{120}$ = 1,5	$^4J_{1517}$ = 1,5	$^5J_{19}$ = 1,5

Das 100 MHz-^{13}C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$) zeigt 22 Signale bei δ = 22,7 (C-12), 34,7 (C-13), 38,7 (C-2), 42,9 (C-14), 45,9 (C-15), 54,8 (C-3), 59,0 (C-9), 59,5 (C-1), 59,9 (C-4), 63,2 (C-10), 118,6 (C-21), 126,8 (C-8)*, 127,1 (C-5)*, 128,5 (C-7)*, 128,6 (C-6)*, 129,7

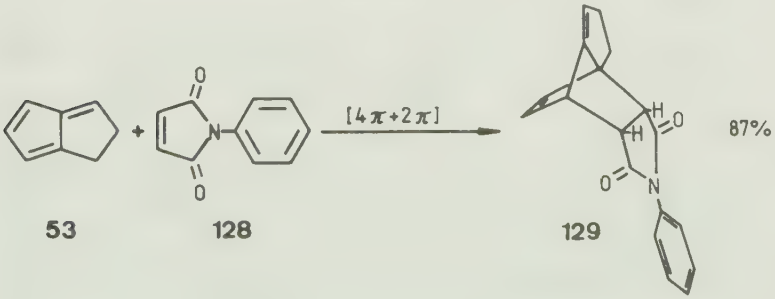


(C-19), 135,0 (C-17)*, 135,1 (C-20)*, 147,7 (C-16), 158,3 (C-11), 198,0 (C-18) und 207,4 (C-22).
Die Zuordnung erfolgt durch Vergleich mit 126, sowie mit ähnlichen Verbindungen [129,139,150]. C-5/8, C-6/7 und C-17/20 sind nicht eindeutig zuzuordnen.

7.2 Cycloaddition von N-Phenylmaleinimid an 1,2-Dihydropentalen

7.2.1 Synthese von 4-Phenyl-4-azatetracyclo-[5.4.2.0^{1,8}.0^{2,6}]trideca-8,12-dien-3,5-dion

Läßt man 1,2-Dihydropentalen 53 mit N-Phenylmaleinimid 128 in Benzol bei Raumtemperatur reagieren bis kein 53 mehr vorhanden ist (ca. 5 Tage), so erhält man in 87% Ausbeute 4-Phenyl-4-azatetracyclo[5.4.2.0^{1,8}.0^{2,6}]trideca-8,12-dien-3,5-dion 129. 129 bildet farblose, bei 144°C schmelzende Kristalle.

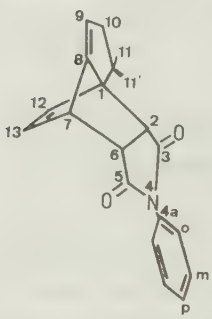


Diesmal fungiert 1,2-Dihydropentalen als 4π - Komponen-

te, um mit N-Phenylmaleinimid als elektronenarmen Dienophil in einer normalen Diels-Alder-Reaktion das Addukt 129 zu bilden. Der Regel entsprechend entsteht das endo-Produkt.

7.2.2 Spektroskopische Charakterisierung

Das 400 MHz-^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$) zeigt 11 Signale bei



δ = 2,15 (ddd, 1H, 11-H), 2,34 (ddd, 1H, 11'-H), 2,74 (m, 2H, 10-H), 3,08 (d, 1H, 2-H), 3,60 (dd, 1H, 6-H), 3,83 (dt, 1H, 7-H), 4,79 (t, 1H, 9-H), 6,34 (d, 2H, 12-H u. 13-H), 7,13 (dm, 2H, o-H des Phenylrestes), 7,34 (tt, 1H, p-H des Phenylringes) und 7,41 (tm, 2H, m-H des Phenylrestes).

Die Zuordnung wird durch 2 HD-Experimente gesichert. Die Wasserstoffatome 12 und 13 zeigen eine zufällige Isochronie.

Beträge der Kopplungskonstanten (in Hz):

$^2J_{1111'}$ = 14,5 $^3J_{26}$ = 7,5 $^3J_{67}$ = 4,5

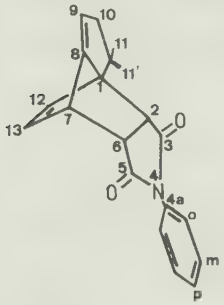
$^3J_{910}$ = 2,0 $^3J_{713}$ = 1,5 $^3J_{712}$ = 1,5

Die Beträge der Kopplungskonstanten zwischen den beiden CH_2-Gruppen sind 9,0 8,5 6,5 und 4,0 Hz.

Ein NOE-Experiment (Einstrahlung in 2-H) zeigt einen

Effekt bei δ = 2,34. Dies bestätigt einerseits die endo-Orientierung der Addition und erlaubt andererseits die eindeutige Zuordnung von 11´-H.

Das 100 MHz-^{13}C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$) enthält 16 Signale bei δ = 24,9 (C-11), 37,5 (C-10), 42,0 (C-6), 49,0 (C-2), 49,5 (C-7), 69,6 (C-1), 105,3 (C-9), 126,6 (C-o-Phenyl), 128,5 (C-p-Phenyl), 129,0 (C-m-Phenyl), 132,1 (C-4a), 135,0 (C-12)*, 138,1 (C-13)*, 158,9 (C-8), 175,6 (C-5)* und 175,8 (C-3)*.



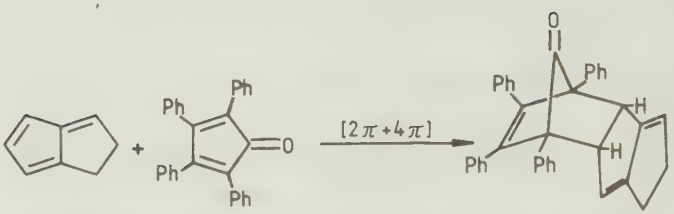
C-12/13 und C-3/5 können nicht eindeutig zugeordnet werden. Die aromatischen C-Atome werden durch Vergleich mit N-Phenylmaleinimid und mittels Inkrementsystemen [129,139] zugeordnet. Die restlichen C-Atome sind durch 4 SFD-Experimente gesichert.

7.3 Cycloaddition von Tetracyclon an 1,2-Dihydropentalen

7.3.1 Synthese von 1,2,3,4-Tetraphenyltetracyclo-[8.2.1.$0^{5,12}$.$0^{7,11}$]trideca-2,6,10-trien-13-on

Läßt man 1,2-Dihydropentalen **53** und Tetraphenylcyclopentadienon (Tetracyclon) **130** in siedendem THF 70 Stunden lang reagieren, so erhält man in 52% Ausbeute das 1,2,3,4-Tetraphenyltetracyclo[8.2.1.$0^{5,12}$.$0^{7,11}$]trideca-2,6,10-trien-13-on **131**, eine farblose, kristalline, bei

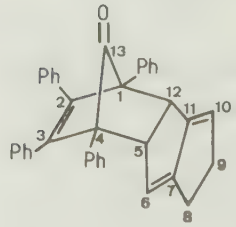
198°C schmelzende Substanz.



53 **130** **131**

Das HOMO des Tetracyclons tritt bei dieser Diels-Alder-Reaktion in Wechselwirkung mit der im LUMO des 1,2-Dihydropentalens elektronenreichsten und zugleich sterisch am wenigsten gehinderten Doppelbindung zwischen C-4 und C-5. 1,2-Dihydropentalen fungiert hier als 2π - Komponente. Wie bei den ähnlichen Reaktionen von Dimethylfulven bzw. Diphenylfulven mit 2,5-Dimethyl-3,4-diphenylcyclopentadienon [151] darf das endo-Addukt angenommen werden.

7.3.2 Spektroskopische Charakterisierung



Das 400 MHz-^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$) zeigt 9 Signale bei δ = 2,48 (m, 2H, 8-H), 2,80 (m, 2H, 9-H), 3,98 (dq, 1H, 12-H), 4,58 (dbr, 1H, 5-H), 5,56 (sbr, 1H, 10-H), 5,58 (sbr, 1H, 6-H), 6,70 (m, 4H, aromat. H), 6,92 (m, 6H, aromat. H) und 7,39 (m, 10H, aromat. H).

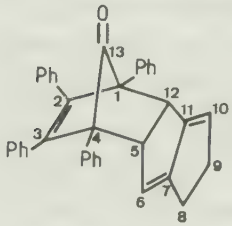
Die Zuordnung ist durch 3 HD-Experimente gesichert.

Beträge der Kopplungskonstanten (in Hz):

$^{2}J_{99'}$ = 19,6 $^{2}J_{88'}$ = 18,0 $^{3}J_{512}$ = 7,6

$^{3}J_{56}$ = 3,2 $^{5}J_{912}$ = 2,2

Das 100 MHz-^{13}C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$) enthält 27 Signale



bei δ = 22,7 (C-8), 37,2 (C-9), 40,9 (C-5), 58,4 (C-12), 66,4 (C-1)*, 66,6 (C-4)*, 116,6 (C-6), 124,1 (C-10), 126,4/126,5/127,1 (p-C-Atome der Phenylreste), 127,0/127,2/128,1 (m-C-Atome der Phenylreste), 129,7/130,2/130,5/130,5/130,6 (o-C-Atome der Phenylringe), 135,0/135,2/135,5 (quartäre C-Atome der Phenylreste), 141,0 (C-2)*, 142,1 (C-3)*, 154,4 (C-7), 164,2 (C-11) und 201,4 (C-13).

Durch Verwendung von 3-Deuterio-1,2-dihydropentalen erhält man das in Position 10 deuterierte Addukt **131**. ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektrum dieser Verbindung sichern obige Zuordnungen weiter ab.

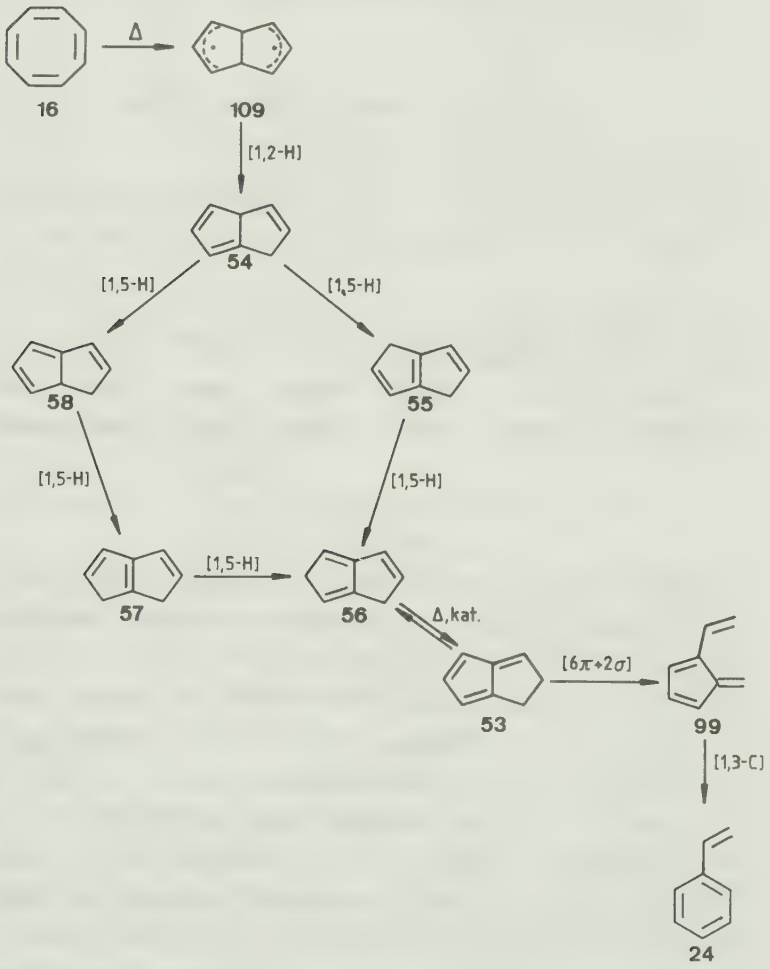
8. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Herstellung und chemischen Reaktivität von Dihydropentalenen. Cyclooctatetraen isomerisiert thermisch über das Diradikal 109 und eine anschließende 1,2-Wasserstoffverschiebung zum 1,3a-Dihydropentalen 54. Von da aus sind Wasserstoffverschiebungen zu allen anderen Dihydropentalenen möglich (vgl. Schema 4.2). In Schema 8.1 sind nur die thermisch erlaubten, d. h. energetisch günstigen perizyklischen 1,5-Wasserstoffverschiebungen eingezeichnet. Die anderen H-Shifts sind jedoch unter Gasphasenthermolysebedingungen auch nicht ganz auszuschließen, was die Bildung des 1,2-Dihydropentalens 53 beweist.

Die bei der COT-Pyrolyse entstehenden Dihydropentalene 1,2-, 1,4-, 1,5- und 1,6-DHP 53, 55, 56 und 57 konnten im Rahmen dieser Arbeit erstmals vollständig ^{1}H- und ^{13}C-NMR-spektroskopisch charakterisiert werden.

Bei der Pyrolyse von 1,2-Dihydropentalen (unter den gleichen Bedingungen) entstehen ebenfalls 1,4-, 1,5- und 1,6-Dihydropentalen. Vom 1,2-Dihydropentalen führt ein Produktkanal zum Styrol. Unter FVT-Bedingungen konnte die Zwischenverbindung 1-Vinylfulven 29 erhalten werden, die durch homolytische Bindungsöffnung zwischen C-1 und C-2 mit anschließender Reorganisation der π - Elektronen entsteht. Trotz der Labilität dieser Spezies gelang

die NMR- und massenspektroskopische Charakterisierung. Durch 1,3-C-Verschiebung entsteht aus 99 Styrol (vgl. Schema 8.1).



Schema 8.1 : Isomerisierungen auf der C_8H_8-Hyperfläche im Gebiet der Dihydropentalene

Die katalytische Isomerisierung von 1,5-Dihydropentalen auf Kieselgel oder Al_2O_3 zu 84% 1,2-Dihydropentalen eröffnet einen schnellen Syntheseweg vom COT zum 1,2-Dihydropentalen:

$$\text{COT} \xrightarrow{\Delta} \text{1,5-DHP} \xrightarrow[\text{HPLC}]{\text{Kieselgel}} \text{1,2-DHP}$$

Für die sechs isomeren Dihydropentalene wurden nach der MNDO-Methode folgende Bildungsenthalpien berechnet:

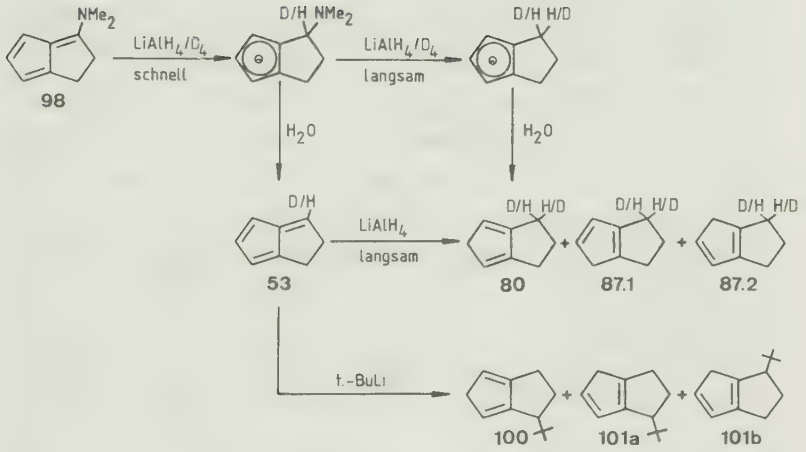
1,5-DHP	1,2-DHP	1,4-DHP	1,6-DHP	1,6a-DHP	1,3a-DHP	
212,2	**212,6**	**229,9**	**232,0**	**246,9**	**251,1**	kJ/Mol
50,7	**50,8**	**54,9**	**55,4**	**59,0**	**60,0**	kcal/Mol

Aus der Gleichgewichtslage der Isomerisierung

$$\text{1,2-DHP} \rightleftharpoons \text{1,5-DHP}$$

folgt, daß der ΔG°-Wert des 1,2-Dihydropentalens um 4,2 kJ/Mol (1 kcal/Mol) tiefer liegt als der entsprechende Wert des 1,5-Dihydropentalens.

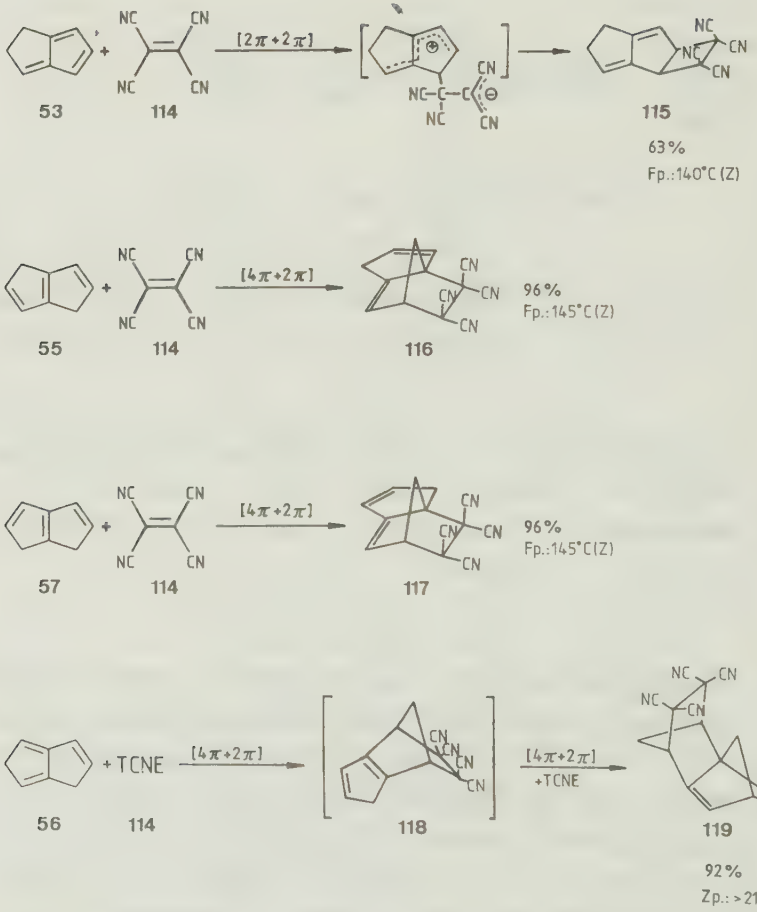
Die bei der Hafner'schen [48,122,123] 1,2-Dihydropentalensynthese bei Überschuß von $LiAlH_4$ entstehenden 1,2,3,4- und 1,2,3,5-Tetrahydropentalene 80 und 87 (Schema 8.2) wurden NMR-spektroskopisch eindeutig charakterisiert. Analog ist die Addition von t.-Butyllithium zu formulieren. Das 1,2-Dihydropentalen verhält sich bei diesen linearen Additionen wie ein Fulven.



Schema 8.2 : Lineare Additionen an das 1,2-Dihydropentalensystem

Nach den thermischen und katalytischen Isomerisierungen auf der C_8H_8-Grundzustandsenergiehyperfläche, die als Ziel- bzw. Startverbindungen die Dihydropentalene hatten, wurde das chemische Verhalten der Dihydropentalene in Cycloadditionsreaktionen untersucht. Das Verhalten von 1,2-, 1,4-, 1,6- und 1,5-Dihydropentalen gegenüber Tetracyanoethylen wird in Schema 8.3 dargestellt.

Die Dihydropentalene sind relativ elektronenreiche Diene. Für die Reaktion mit dem sehr elektronenarmen Tetracyanoethylen ist die HOMO(DHP) - LUMO(TCNE) - Wechselwirkung maßgeblich.

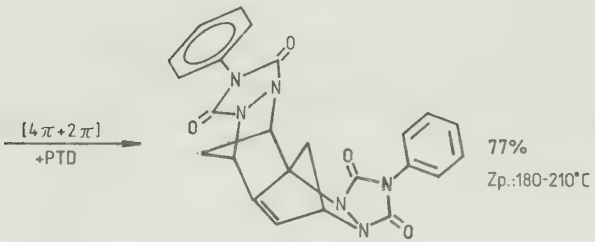


Schema 8.3 : Cycloadditionen von 1,2-, 1,4-, 1,6- und 1,5-Dihydropentalen mit Tetracyanoethylen

Während 1,2-Dihydropentalen in einer nicht konzertier-

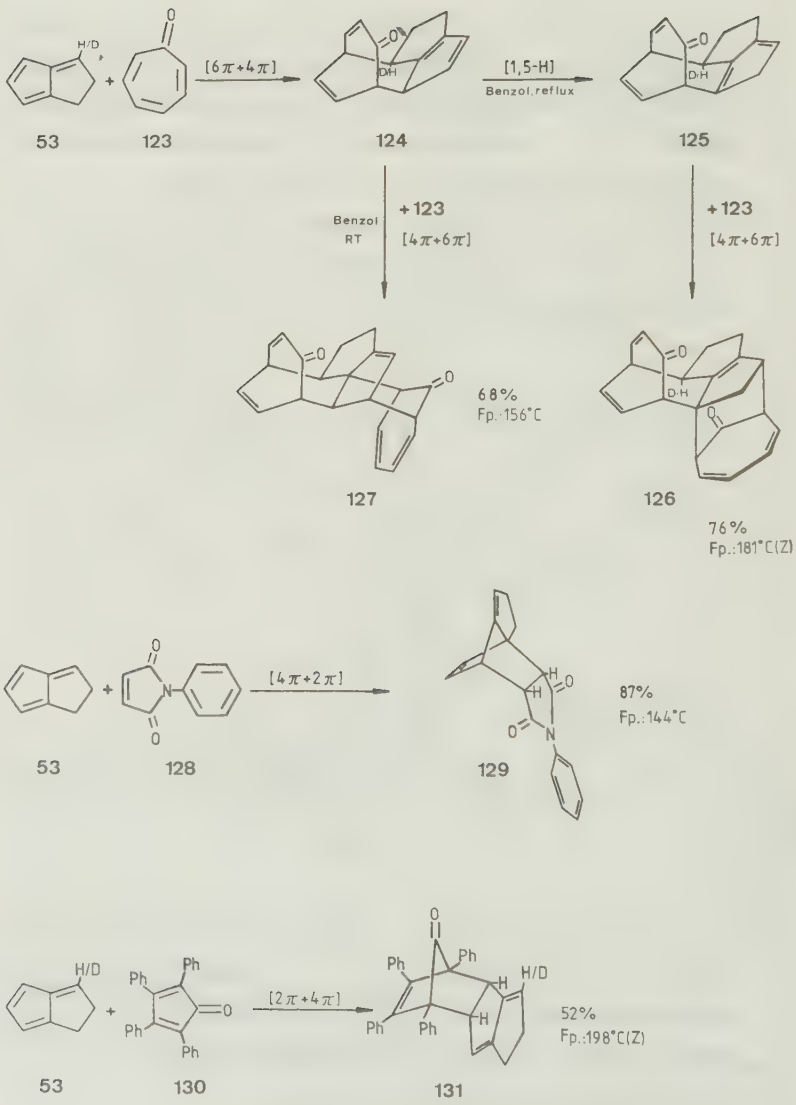
ten [2π + 2π]- Cycloaddition zum Addukt 115 reagiert, entstehen die Monoaddukte 116 und 117 durch normale Diels-Alder-Additionen aus 1,4- bzw. 1,6-Dihydropentalen 55 bzw. 57. 1,5-Dihydropentalen reagiert in einer Domino-Diels-Alder-Reaktion zum Bisaddukt 119.
Mit N-Phenyltriazolindion 120 setzt sich 1,5-Dihydropentalen in einer analogen Domino-Diels-Alder-Reaktion zum Bisaddukt 122 um:

56 120 121



122

Um die Reaktivität des 1,2-Dihydropentalens als 2π-, 4π- bzw. 6π-Komponente in Cycloadditionsreaktionen auszuloten, wurde es mit verschiedenen Partnern umgesetzt (Schema 8.4, auf der nächsten Seite).



Schema 8.4 : 1,2-Dihydropentalen in Cycloadditionsreaktionen

Gegenüber Tropon 123 fungiert 1,2-Dihydropentalen als 6π - Komponente und gibt in einer [6π + 4π]- Cycloaddition das 1:1-Addukt 124. Je nach Reaktionsbedingungen erhält man daraus in einer zweiten [6π + 4π]- Cycloaddition, bei der diesmal allerdings das Tropon als 6π-Komponente wirkt, die Bisaddukte 126 und 127.

Mit N-Phenylmaleinimid 128 reagiert 1,2-Dihydropentalen als 4π - Komponente, wobei in einer Diels-Alder-Reaktion das Addukt 129 gebildet wird.

Die Reaktion des 1,2-Dihydropentalens als 2π - Komponente mit dem Dienophil Tetracyanoethylen zum Addukt 115 ist bereits oben beschrieben worden.

Mit unterschiedlichen Dienophilen reagiert 1,2-Dihydropentalen also als 6π-, 4π- oder 2π- Komponente. Neben diesen 'Dieneigenschaften' besitzt 1,2-Dihydropentalen auch noch 'dienophile Züge'. Das zeigt die Umsetzung mit der Dienkomponente Tetracyclon 130 zum Diels-Alder-Addukt 131.

9. Experimenteller Teil

9.1 Allgemeines

Die IR-Spektren wurden in Lösung oder als KBr-Pressling mit den Perkin-Elmer-Spektrometern 221 und 281B sowie mit einem Beckman Acculab 4 gemessen.
Die NMR-Spektren wurden mit den Geräten WP 80, WH 90 und WM 400 der Firma Bruker aufgenommen, wobei das Lösungsmittel als int. Standard diente.
Die Massenspektren (FD und EI) wurden mit den Geräten MAT 711A und MAT CH7A der Firma Varian gemessen.
Die Gaschromatogramme wurden auf dem Gerät HRGC 5160 mit Integrator SP 4240 der Firma Carlo Erba Strumentatione aufgenommen. Es kam eine 25m Kapillarsäule SE 52 mit Stickstoff als Trägergas zum Einsatz.
Die GC/MS-Messungen erfolgten mit dem Gerät MAT 700 Ion Trap der Firma Finnigan.
Die Elementaranalysen wurden in den mikroanalytischen Labors der Universitäten Tübingen und Mainz durchgeführt.
Die Schmelzpunkte wurden an einem Büchi-Schmelzpunktsapparat gemessen. Die Werte sind unkorrigiert.

9.2 Synthese von 1,2-Dihydropentalen 53

9.2.1 Synthese von 2-Propinal 95

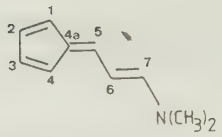
Nach Literaturvorschrift [124,125].

2.2.2 Synthese von 3-Dimethylaminoacrolein 96
Analog Literaturvorschrift [126,127].

2.2.3 Synthese von 6-(2'-Dimethylamino-vinyl)fulven 97

Man versetzt bei 0°C bis -10°C unter Stickstoffatmosphäre und Rühren eine Mischung von 0,53 Mol (35,0 g; 43,6 ml) monomerem Cyclopentadien und 0,505 Mol (49,6 g; 50 ml) 3-Dimethylamino-2-propenal 96 in 50 ml abs. Ethanol mit einer unter Stickstoffatmosphäre aus 13,0 g Natrium und 200 ml abs. Ethanol hergestellten Natriumethylatlösung.
Man läßt einen Tag bei Raumtemperatur stehen bis die Masse kristallin erstarrt ist, nutscht ab, wäscht den Niederschlag mit 120 ml PE 60/90, kocht ihn mit 390 ml PE 60/90 / Ethanol 3:1 und 12 g Aktivkohle aus und läßt nach Heißfiltration zunächst bei 20°C und dann bei -20°C kristallisieren. Der bei der Heißfiltration zurückbleibende Rückstand wird zusammen mit dem Filter noch einmal mit 120 ml PE/Ethanol 3:1 ausgekocht und heiß filtriert. Mit dem Filtrat verfährt man wie oben.
Die aus beiden Filtraten ausgefallenen Niederschläge werden abgesaugt, vereinigt und noch einmal aus PE/Ethanol 3:1 umkristallisiert.

Ausbeute: 38 g (51% d.Th. bzgl. 96)
Lit. : 29,5% [48,123]
Schmp. : 72°C Lit. : 71 - 73°C [48,123]



^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 2,96 (s, 6H, CH_3), 5,71 (t, 1H, 6-H), 6,25 (m, 1H, 1-H), 6,34 (m, 1H, 2-H), 6,46 (m, 1H, 3-H), 6,60 (m, 1H, 4-H), 6,75 (d, 1H, 7-H) sowie 6,93 (d, 1H, 5-H).

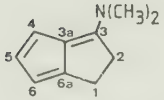
^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 40,7 (CH_3), 98,0 (C-6), 115,8 (C-4), 123,7 (C-1), 124,7 (C-2), 127,5 (C-3), 134,0 (C-4a), 143,4 (C-5) und 152,0 (C-7).

9.2.4 Synthese von 3-Dimethylamino-1,2-dihydropentalen 98

Man erhitzt eine Lösung von 68 mMol (10 g) 6-(2'-Dimethylamino-vinyl)fulven 97 in 100 ml frisch destilliertem Piperidin 1,5 Stunden auf Rückflußtemperatur. Nach dem Abrotieren des Lösungsmittels kristallisiert man den Rückstand aus 700 ml Ether unter Zusatz von Aktivkohle um. Nach der Filtration wird der Rückstand samt Filter noch einmal mit 200 ml Ether ausgekocht und abfiltriert. Aus den nicht vereinigten Etherlösungen kristallisieren bei -25°C gelbe Nadeln.

Ausbeute: 5,7 g (57% d.Th. bzgl. 97)
Lit. : 71% [48,123]

Schmp. : 121-122°C
Lit. : ebenso [48,123]



^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 2,91 (td, 2H, 1-H), 3,13 (t, 2H, 2-H), 3,20 (s, 3H, CH_3), 3,32 (s, 3H, CH_3), 5,91 (dd, 1H, 6-H), 6,21 (d, 1H, 4-H) und 6,68 (dd, 1H, 5-H).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 22,9 (C-1), 38,7 (C-2), 41,1 (CH_3), 41,5 (CH_3), 106,3* (C-4), 107,3* (C-6), 122,4 (C-3a), 129,4 (C-5), 147,5 (C-6a) und 163,6 (C-3).

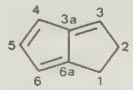
*: vertauschbar

2.2.5 Synthese von 1,2-Dihydropentalen 53

Modifizierte Arbeitsvorschrift nach Kaiser und Hafner [48,123]: Zu einer Lösung von 6,8 mMol (1,0 g) 3-Dimethylamino-1,2-dihydropentalen 28 in 250 ml absolutem Ether wird unter Rühren und bei 0°C die Suspension von 20 mMol (760 mg) $LiAlH_4$ in 25 ml abs. Ether zugetropft. Nach 45 Minuten wird vorsichtig hydrolysiert, bis sich die gebildeten Hydroxide an der Kolbenwand festsetzen. Die klare, intensiv gelbe Lösung wird dekantiert, das Lösungsmittel bei -25°C abgezogen und der ölige Rückstand in n-Pentan aufgenommen. Die als Nebenprodukt entstehenden farblosen Tetrahydropentalene werden auf einer Säule (50x2cm, Al_2O_3 basisch Aktivität III, n-Pentan) abgetrennt. Die nachfolgende gelbe Fraktion des

1,2-Dihydropentalens neigt dazu, auf der Säule zu "schmieren". Sollte dies der Fall sein, kann nach dem Abtrennen der farblosen Fraktionen das gesamte 1,2-Dihydropentalen mit Ether eluiert werden. Die Lösung ist im Eisschrank einige Wochen lang haltbar.

Ausbeute: 600 mg (85% d.Th. bzgl. 98)
Lit. : 65% [48,123]



^{1}H-NMR ($CDCl_3$) [22,40]: δ = 2,65 (m, 2H, 1-H), 3,09 (m, 2H, 2-H), 5,92 (sbr, 1H, 6-H), 6,18 (d, 1H, 4-H), 6,81 (m, 1H, 3-H) und 6,87 (d, 1H, 5-H).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 23,0 (C-1), 40,6 (C-2), 111,9 (C-4), 114,5 (C-6), 142,0 (C-3), 142,1 (C-5) 151,2 (C-6a) und 153,9 (C-3a).

Verwendung von $LiAlD_4$ statt $LiAlH_4$ ergibt das 3-Deuterio-1,2-dihydropentalen 53-d.

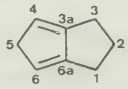
9.3 Synthese der Tetrahydropentalene 80 und 87

9.3.1 Synthese aus 3-Dimethylamino-1,2-dihydropentalen

Verfahren wie bei 9.2.5, allerdings 6 Stunden Reaktionszeit unter DC-Kontrolle. 1,2,3,4- und 1,2,3,5-Tetrahy-

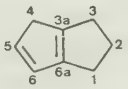
dropentalen 87 und 80 lassen sich säulenchromatographisch (50x2cm, Kieselgel, n-Pentan) trennen.

Ausbeute: 1,2,3,4-THP 87 447 mg (62% d.Th. bzgl. 98)
1,2,3,5-THP 80 154 mg (21% d.Th. bzgl. 98)



^{1}H-NMR ($CDCl_3$) von 80: δ = 2,17 (m, 2H, 2-H, AB), 2,40 (m, 4H, 1-H, 3-H), 3,26(m, 2H, 5-H) und 5,82 (m, 2H, 4-H, 6-H).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$) von 80: δ = 25,4 (doppelte Intensität, C-1, C-3), 30,9 (C-2), 47,3 (C-5), 119,1 (C-4, C-6) und 154,4 (C-3a, C-6a).



^{1}H-NMR ($CDCl_3$) von 87: δ = 2,31 (m, 2H, 2-H, AB), 2,45 (m, 4H, 1-H, 3-H), 2,78 (m, 2H, 4-H), 6,35 (m, 1H, 5-H) und 6,41 (dt, 1H, 6-H).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$) von 87: δ = 27,8 (C-2), 29,0 (C-1)*, 29,1 (C-3)*, 37,5 (C-4), 129,9 (C-5), 135,1 (C-6), 149,4 (C-6a)* sowie 149,7 (C-3a)*.
C-1/3 und C-3a/6a sind nicht eindeutig zugeordnet.

Verwendet man $LiAlD_4$ an Stelle von $LiAlH_4$, erhält man

die doppelt deuterierten Spezies 80-d_2, 87.1-d_2 und 87.2-d_2. 80-d_2 kann säulenchromatographisch (s. o.) von den anderen Isomeren abgetrennt werden. Die Spezies 87.1 und 87.2 können im Kapillar-GC nicht und im NMR-Spektrum fast nicht unterschieden werden (vgl. Kap. 3.2.1).

9.3.2 Synthese aus 3-Deuterio-1,2-dihydropentalen

128 mg (1,2 mMol) 3-Deuterio-1,2-dihydropentalen 53-d in 150 ml abs. Ether werden bei 0°C mit 137 mg (3,6 mMol) $LiAlH_4$ in 25 ml abs. Ether versetzt und unter DC-Kontrolle 5 Stunden gerührt, wobei Entfärbung eintritt. Die Hydrolyse und Aufarbeitung geschieht wie in 9.2.5 beschrieben. Die auf diese Art erhaltenen monodeuterierten Tetrahydropentalene 80-d, 87.1-d und 87.2-d können wie in 9.3.1 beschrieben getrennt werden.

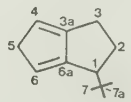
Ausbeute: 80-d: 28 mg (22% d.Th. bzgl. 53-d)
87.1-d + 87.2-d: 83 mg (65% d.Th. bzgl. 53-d)

9.4 Synthese der t.-butyl-substituierten Tetrahydropentalene 100, 101a und 101b

Eine Lösung von 235 mg (2,3 mMol) 1,2-Dihydropentalen in n-Pentan wird bei 0°C unter Rühren und in Stickstoffatmosphäre mit einer kalten, 2,5-molaren Lösung von tert.-Butyllithium in n-Pentan versetzt (etwa 2-3facher Überschuß). Nach wenigen Augenblicken tritt Entfärbung der

intensiv gelben Lösung ein. Man läßt noch eine halbe Stunde bei Raumtemperatur rühren, hydrolysiert mit wenig Wasser und trennt die organische Phase ab. Die wässrige Phase wird einmal mit Ether extrahiert und die vereinigten org. Phasen werden über $MgSO_4$ getrocknet. Anschließend wird das Lösungsmittel bei -10°C abgezogen. Auf Kieselgel (75x2cm, n-Pentan) kann das 1-tert.-Butyl-1,2,3,5-tetrahydropentalen 100 von den Isomeren 1- und 3-tert.-Butyl-1,2,3,4-tetrahydropentalen 101a und 101b abgetrennt werden. Die Spezies 101a und 101b können zwar nicht im Kapillar-GC, wohl aber im NMR-Spektrum unterschieden werden.

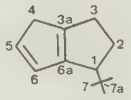
Ausbeute: Rohmischung 324 mg (87% d.Th. bzgl. 53)
nach ^{1}H-NMR-Spektrum 100: 12%
101a: 26%
101b: 49%



^{1}H-NMR ($CDCl_3$) von 100: δ = 0,94 (s, 9H, 7-H), 1,98 (m, 2H, 2-H), 2,19 (m, 2H, 3-H), 2,51 (ttd, 1H, 1-H), 3,26 (m, 2H, 5-H, AB), 5,78 (m, 1H, 4-H) und 5,86 (m, 1H, 6-H).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$) von 100: δ = 24,8 (C-3), 27,8 (C-7), 32,9 (C-7a), 33,1 (C-2), 47,0 (C-5), 50,0 (C-1), 118,7 (C-6)*, 121,2 (C-4)*, 155,3 (C-3a)* und 155,4 (C-6a)*.

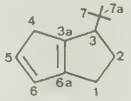
C-4/6 und C-3a/6a können nicht eindeutig zugeordnet werden



^{1}H-NMR ($CDCl_3$) von **101a**: δ = 0,91 (s, 9H, 7-H), 2,41 (m, 4H, 2-H, 3-H), 2,66 (m, 1H, 1-H), 2,78 (dm, 1H, 4-H), 2,96 (dm, 1H, 4'-H), 6,36 (dm, 1H, 5-H) und 6,41 (dt, 1H, 6-H).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$) von **101a**: δ = 27,2 (C-3)*, 27,7 (C-7), 31,6 (C-2)*, 33,9 (C-7a), 39,3 (C-4), 54,4 (C-1), 129,7 (C-5)*, 135,2 (C-6)*, 150,7 (C-3a)* und 150,8 (C-6a)*.

C-2/3, C-5/6 und C-3a/6a sind nicht eindeutig zugeordnet.



^{1}H-NMR ($CDCl_3$) von **101b**: δ = 0,90 (s, 9H, 7-H), 2,08 (m, 2H, 2-H), 2,31 (m, 2H, 1-H), 2,62 (tt, 1H, 3-H), 2,78 (m, 2H, 4-H, AB), 6,32 (dm, 1H, 5-H) und 6,47 (dt, 1H, 6-H).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$) von **101b**: δ = 27,7 (C-7), 28,8 (C-1)*, 32,0 (C-2)*, 33,5 (C-7a), 37,3 (C-4), 52,8 (C-3), 131,4 (C-5)*, 134,1(C-6)*, 150,5 (C-3a)* und 151,1 (C-6a)*.

Die Paare C-1/2, C-5/6 und C-3a/6a sind nicht

eindeutig zugeordnet.

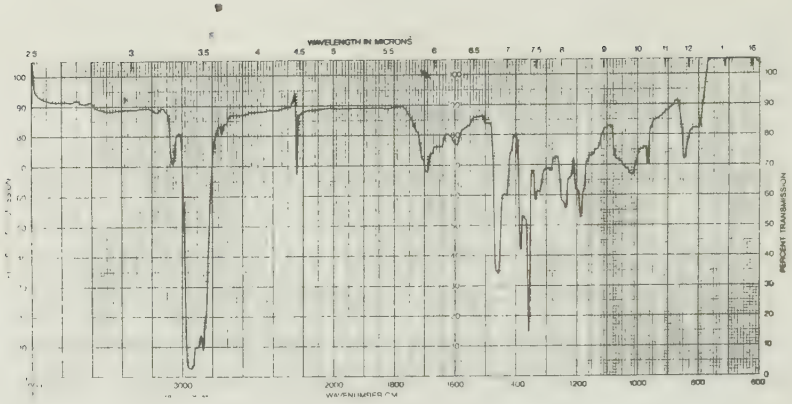
Massenspektrum (GC/MS) von 100: m/e = 162 (8%), Molekülionpeak $M^{+\bullet}$; m/e = 105 (100%), M-t.-$Bu^{+\bullet}$; m/e = 57 (21%), t.-Butyl$^+$
Das entsprechende Spektrum der Verbindung 101a+b zeigt dieselben Peaks, den Molekülionpeak aber mit 11% relativer Intensität.

Da sich die Verbindungen 100, 101a und 101b ineinander umwandeln, konnte der Siedepunkt, die Elementaranalyse und das IR-Spektrum nur an einer Mischung dieser Substanzen gemessen werden.

Siedepunkt (nach Emich): 127°C

Elementaranalyse: $C_{12}H_{18}$ (162,3) ber.: C 88,9% H 11,1%
gef.: C 88,1% H 11,5%

IR-Spektrum ($CDCl_3$, 0,2 mm): 2900 cm^{-1} (C-H-Valenzschw.), 1460 cm^{-1} C-H-Deformationsschw.), 1380 cm^{-1} (sym. Deformationsschw. d. Methylgruppen)



9.5 Synthese von 1,5-Dihydropentalen 56

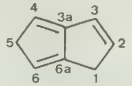
1,5-Dihydropentalen wird durch Pyrolyse von COT dargestellt [79]. Die Pyrolyseapparatur besteht aus einem Vorratsgefäß mit Stickstoffeinlaß, dem Pyrolyserohr 2x50 cm, davon 30 cm von außen elektrisch beheizt, Anschluß zur Druckmessung zwischen Vorratsgefäß und Ofen, einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Falle und Vakuumpumpe. Die Temperaturmessung erfolgt innerhalb des Ofens, wobei durch Tests sichergestellt wurde, daß die angezeigten Temperaturen auch im Innern des Pyrolyserohres herrschen.

Zur Pyrolyse wird die Apparatur evakuiert und aufgeheizt. Ist die Temperatur konstant, wird mit Stickstoff belüftet, der Vorratskolben mit COT (1 bis 1,5 ml) beschickt und wieder verschlossen. Durch ein Kältebad wird das vorgelegte COT auf -30°C abgekühlt, wobei es fest wird. Jetzt wird wieder evakuiert, bis der Druck auf

10^{-3} mbar gefallen ist. Mit einem durch das Vorratsgefäß geleiteten Stickstoffstrom wird der Druck auf etwa 0,6 mbar erhöht. Durch Verringern der Eintauchtiefe des Vorratsgefäßes in das Kältebad wird die Sublimationsrate des COT's so eingestellt, daß sich ein Druck von 0,7 mbar ergibt.

Das in der Kühlfalle aufgefangene Rohpyrolysat wird nach beendeter Pyrolyse möglichst rasch in einem kalten Lösungsmittel aufgenommen und weiterverarbeitet. Die neben 1,5-Dihydropentalen entstehenden Isomere 1,4- und 1,6-Dihydropentalen werden durch zweistündiges Stehen bei Raumtemperatur entfernt, da sie hierbei polymerisieren. Der Anteil an 1,2-Dihydropentalen, Styrol und 1-Vinylfulven wird durch die Pyrolysetemperatur von 550°C niedrig gehalten (vgl. Kap. 3.3). Durch eine kurze Säule (Al_2O_3 basisch Aktivität III/n-Pentan) wird Polymeres und ein Teil des Benzols und nicht umgesetzten Cyclooctatetraens abgetrennt.

Ausbeute: 32% (GC)



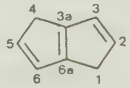
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 3,17 (m, 2H, 1-H, AB), 3,43 (m, 2H, 5-H, AB), 5,94 (qt, 1H, 4-H), 6,04 (qdd, 1H, 6-H), 6,53 (dtdd, 1H, 2-H) und 6,57 (dtd, 1H, 3-H).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 31,3 (C-1), 47,7 (C-5), 114,7 (C-4), 119,8 (C-6), 127,0 (C-3), 141,7 (C-2), 150,1 (C-6a) und 155,2 (C-3a)

9.6 Synthese von 1,4- und 1,6-Dihydropentalen 55 und 57

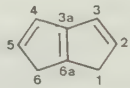
Um die bei der in 9.5 beschriebenen COT-Pyrolyse entstehenden Dihydropentalene 55 und 57 zu erhalten, wird das Rohpyrolysat ohne Aufarbeitung so schnell und so kalt wie möglich vermessen oder umgesetzt.

Ausbeute: 55 10% (NMR)
57 5% (NMR)



^{1}H-NMR ($CDCl_3$) von 55: δ = 3,05 (m, 4H, 1-H u. 4-H), 6,43 (dp, 2H, 2-H u. 5-H) und 6,69 (dm, 2H, 3-H u. 6-H)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$) von 55: δ = 35,8 (C-1, C-4), 129,6 (C-2, C-5), 133,5 (C-3, C-6) und 152,8 (C-3a, C-6a)



^{1}H-NMR ($CDCl_3$) von 57: δ = 3,09 (m, 4H, 1-H u. 6-H), 6,48 (dm, 2H, 2-H und 5-H, teilweise verdeckt) und 6,67 (dtd, 2H, 3-H und 4-H teilweise verdeckt)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$) von 57: δ = 37,3 (C-1, C-6), 127,6 (C-2, C-5), 135,5 (C-3, C-4), 150,8 (C-6a) und 154,0 (C-3a)

9.7 Isomerisierungen von 1,2-Dihydropentalen

9.7.1 Pyrolyse des 1,2-Dihydropentalens 53

9.7.1.1 Flußpyrolyse

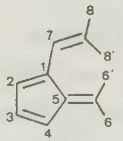
Apparatur und Verfahrensweise wie bei der COT-Pyrolyse in Kap. 9.5. Die Temperatur des Kältebades muß allerdings -60°C betragen, um das 1,2-Dihydropentalen einzufrieren. Der Druck wird durch den Stickstoffstrom auf 0,6 mbar eingestellt und durch Sublimation des 1,2-Dihydropentalens auf 0,7 mbar erhöht. Das Rohpyrolysat wird sofort nach dem Aufnehmen in kaltem Lösungsmittel gaschromatographisch und NMR-spektroskopisch untersucht (vgl. Kap. 4.1).

9.7.1.2 Blitz-Vakuum-Thermolyse

Die Apparatur ist dieselbe wie in 9.5.1 beschrieben. Nach dem Einfüllen und Einfrieren des 1,2-Dihydropentalens wird auf 10^{-3} mbar evakuiert und anschließend durch kontrollierte Sublimation des 1,2-Dihydropentalens (vgl. COT-Pyrolyse) der Druck auf 10^{-2} mbar (ohne Stickstoffstrom) erhöht.
Bei 700°C erhält man neben 1,4-, 1,5- und 1,6-Dihydropentalen sowie Styrol und nicht umgesetztem 1,2-Dihydropentalen (68%) 1-Vinylfulven 99 in 21% Ausbeute. Um das thermolabile 1-Vinylfulven 99 zu charakterisieren, wird

es sofort nach dem Aufnehmen aus der Kühlfalle mit kaltem Deuterochloroform NMR-spektroskopisch vermessen. Um Zeit für längere Messungen (^{13}C) und Experimente (HD, spin-echo) zu haben, werden die Spektren bei -50°C aufgenommen.

Ausbeute 21% (GC)



^{1}H-NMR ($CDCl_3$) von **22**: δ = 5,12 (ddd, 1H, 8-H), 5,50 (dd, 1H, 8'-H), 5,89 (m, 1H, 6-H), 6,06 (dm, 1H, 6'-H), 6,19 (dm, 1H, 4-H), 6,45 (dt, 1H, 3-H), 6,55 (ddd, 1H, 7-H) und 6,59 (m, 1H, 2-H)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, -50°C): δ = 113,8 (C-8), 122,3 (C-6), 125,3 (C-4), 127,8 (C-2), 129,4 (C-7), 133,0 (C-3), 133,2 (C-1) und 150,0 (C-5)

Massenspektrum (GC/MS): m/e = 104 (100%), Molekülionpeak $M^{+\cdot}$; m/e = 78 (18%), Fragment $C_6H_6^+$; m/e = 51 (31%), Fragment $C_4H_5^{+\cdot}$

9.7.2 Katalytische Isomerisierung von 1,2- und 1,5-Dihydropentalen

1,2- oder 1,5-Dihydropentalen, die wie in 9.5 beschrie-

ben erhalten wurden, werden über eine 20x1 cm Säule (Kieselgel oder Al_2O_3 basisch Aktivität I / Pentan) chromatographiert. Das Eluat wird gaschromatographisch analysiert, eingeengt und wiederum chromatographiert. Man wiederholt diesen Zyklus so lange, bis sich eine konstante Produktverteilung eingestellt hat.
Gleichgewichtsverteilung : 1,2-DHP : 1,5-DHP = 84 : 16 (bei 290 K).

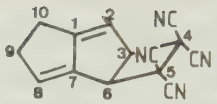
9.8 Addition von Tetracyanoethylen an Dihydropentalene

9.8.1 Addition an 1,2-Dihydropentalen zum Addukt 115

Zu einer Lösung von 128 mg (1 mMol) Tetracyanoethylen in Chloroform tropft man bei Raumtemperatur eine Lösung von 1,2-Dihydropentalen in n-Pentan. Die gelben Tropfen werden sofort entfärbt. Man gibt solange 1,2-Dihydropentalen zu, bis eine leichte Gelbfärbung der Lösung erhalten bleibt. Dann wird das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand in wenig Essigester gelöst und n-Pentan bis zur leichten Trübung der Lösung zugegeben. Man läßt im Kühlschrank auskristallisieren.

Ausbeute : 146 mg (63% bzgl. TCNE)

Schmp. : 140°C (Z)



^{1}H-NMR (CD_3COCD_3) : δ = 2,61 (m, 2H, 10-H, AB), 3,00 (m, 2H, 9-H), 4,56 (dq, 1H, 6-H), 4,81 (dm, 1H, 3-H), 5,54 (sbr, 1H, 2-H) und 6,14 (sbr, 1H, 8-H)

^{13}C-NMR (CD_3COCD_3) : δ = 23,4 (C-10), 39,0 (C-9), 41,5 (C-4)*, 42,7 (C-5)*, 43,7 (C-6), 60,9 (C-3), 110,8 / 111,2 / 112,8 / 112,9 (CN-Gruppen), 113,8 (C-2), 131,9 (C-8), 150,6 (C-1)* und 167,5 (C-7)*

Die Paare C-4/5 und C-1/7 sind nicht eindeutig zugeordnet

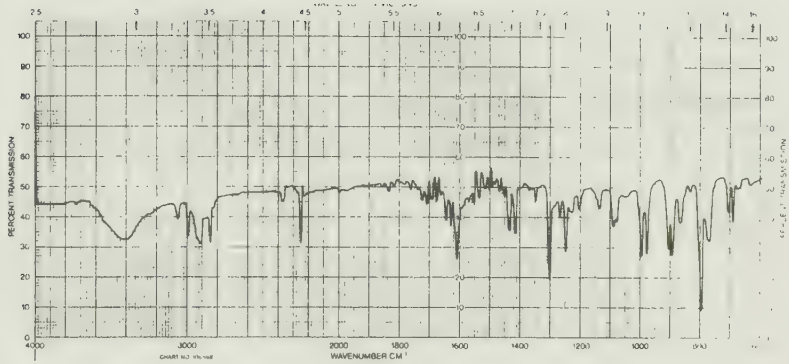
Massenspektrum: (FD) m/e = 232, Molekülionpeak $M^{+\cdot}$

Elementaranalyse: $C_{14}H_8N_4$ (232,2)

ber.: C 72,4% H 3,5% N 24,1%

gef.: C 72,5% H 3,3% N 23,8%

IR-Spektrum (KBr): 3000 cm^{-1} (olef. C-H-Valenzschw.), 2900 cm^{-1} (C-H-Valenzschw.), 2250 cm^{-1} (C≡N-Valenzschw.)



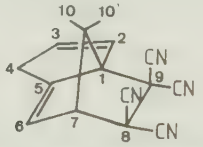
9.8.2 Addition an 1.4-, 1.6- und 1.5-Dihydropentalen zu den Monoaddukten 116 und 117 bzw. zum Bisaddukt 119

Das Rohpyrolysat der Thermolyse von 0,5 ml (461 mg) COT bei 550°C enthält laut GC-Analyse 33% (152 mg, 1,5 mMol) 1,5-Dihydropentalen 56, 10% (46 mg, 0,4 mMol) 1,4-Dihydropentalen 55 und 5% (23 mg, 0,2 mMol) 1,6-Dihydropentalen 57 (vgl. Kap. 9.6). Dieses noch kalte Rohpyrolysat in Chloroform wird mit 400 mg (3,1 Mol) Tetracyanoethylen in kaltem Essigester versetzt. Die sich nach mehrtägigem Stehen im Kühlschrank bildenden Kristalle des Bisadduktes 119 werden abgesaugt und der Rest wird säulenchromatographisch (70x2 cm, Kieselgel, Petrolether/Essigester = 1 : 3) aufgearbeitet. Dabei läßt sich restliches Bisaddukt des 1,5-Dihydropentalens von den Monoaddukten des 1,4- und 1,6-Dihydropentalens abtrennen. Durch geschicktes Fraktionieren lassen sich die

beiden letzteren Addukte an- bzw. abreichern.

Ausbeute: **116** 89 mg (96% bzgl. **55**)
117 45 mg (96% bzgl. **57**)
119 497 mg (92% bzgl. **56**)

Schmp.: **116** ab 145°C Zers. (Mischung **116**+**117**)
117 ab 145°C Zers. (Mischung **117**+**116**)
119 > 210°C Zers.

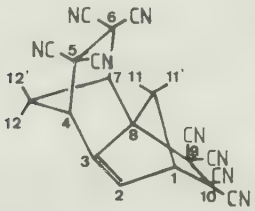


^{1}H-NMR ($CD_3COCD_3/CDCl_3$ = 1 : 1) von **116**: δ = 1,89 (dd, 1H, 10-H), 2,08 (dd, 1H, 10'-H), 2,93 (m, 2H, 4-H, AB), 3,97 (m, 1H, 7-H), 5,84 (dtd, 1H, 2-H), 6,02 (m, 1H, 6-H) und 6,34 (dt, 1H, 3-H)

^{13}C-NMR (CD_3COCD_3) von **116**: δ = 32,8 (C-10), 48,1 (C-9, C-8), 52,6 (C-4), 60,8 (C-7), 81,5 (C-1), 112,4/113,17/113,21/114,1 (CN-Gruppen), 124,2 (C-6), 126,1 (C-2), 144,6 (C-3) und 157,6 (C-5)

^{1}H-NMR ($CD_3COCD_3/CDCl_3$ = 1 : 1) von **117**: δ = 1,84 (dd, 1H, 10-H), 2,03 (dbr, 1H, 10'-H), 2,71 (m, 2H, 6-H, AB), 4,02 (m, 1H, 1-H), 5,78 (dbr, 1H, 2-H), 6,15 (tt, 1H, 5-H) und 6,40 (tt, 1H, 4-H)

^{13}C-NMR (CD_3COCD_3) von **117**: δ = 34,2 (C-10), 50,4 (C-6), 50,8 (C-8, C-9), 61,8 (C-1), 76,8 (C-7), 111,8 / 113,2 / 113,3 /113,8 (CN-Gruppen), 118,8 (C-2), 126,0 (C-4), 147,9 (C-5) und 162,0 (C-3)



^{1}H-NMR (CD_3COCD_3) von **119**: δ = 2,41 (ddd, 1H, 11´-H), 2,83 (dtd, 1H, 12´-H), 3,03 (dd, 1H, 11-H), 3,85 (dt, 1H, 12-H), 4,70 (p, 1H, 4-H), 4,73 (m, 1H, 7-H), 4,75 (dtd, 1H, 1-H) und 6,98 (dt, 1H, 2-H)

^{13}C-NMR (CD_3SOCD_3) von **119**: δ= 41,3 (C-12), 47,1 (C-5)*, 47,5 (C-6)*, 48,9 (C-9)*, 49,6 (C-11), 49,7 (C-10)*, 51,07 (C-4), 51,11 (C-7), 58,2 (C-1), 70,0 (C-8), 111,0/111,2/111,5/111,6/111,9/112,1/112,6/112,7 (CN-Gruppen), 132,2 (C-2) und 151,3 (C-3)

C-5/6 und C-9/10 sind nicht eindeutig zugeordnet

Massenspektren (FD): **116**+**117** (Mischung) m/e = 232 Molekülionpeak $M^{+\bullet}$

119 m/e = 360, Molekülionpeak $M^{+\bullet}$

Elementaranalysen: 116+117 (Mischung) $C_{14}H_8N_4$ (232,2)

ber.: C 72,4% H 3,5% N 24,1%

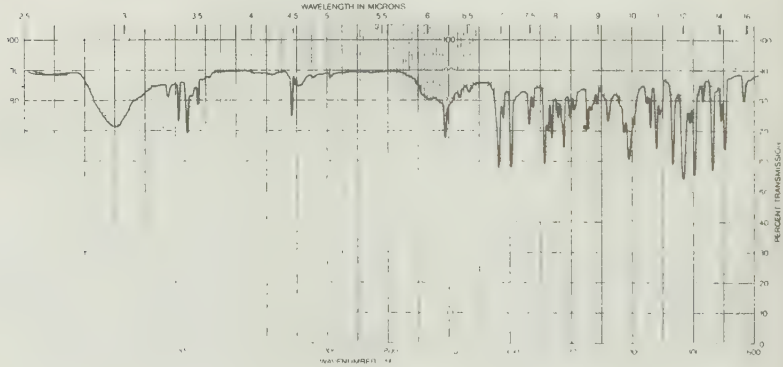
gef.: C 72,2% H 3,2% N 24,5%

119: $C_{20}H_8N_8$ (360,3)

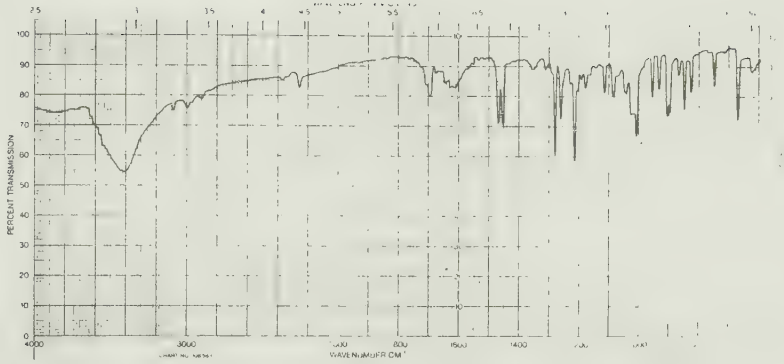
ber.: C 66,7% H 2,2% N 31,1%

gef.: C 67,9% H 2,1% N 30,2%

IR-Spektrum: 116+117 (Mischung, KBr): 3000 cm^{-1} (olef. C-H-Valenzschw.), 2920 cm^{-1} (C-H-Valenzschw.), 2230 cm^{-1} (C≡N-Valenzschw.)



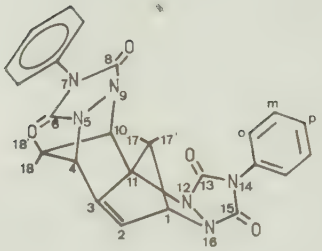
119 (KBr): 3000 cm^{-1} (olef. C-H-Valenzschw.), 2900 cm^{-1} (C-H-Valenzschw.), 2250 cm^{-1} (C≡N-Valenzschw.)



9.9 Addition von N-Phenyltriazolindion an 1,5-Dihydropentalen zum Bisaddukt 122

Bei -14°C wird zur Rohmischung der COT-Pyrolyse (enthält 30%, 138 mg, 1,3 mMol 1,5-Dihydropentalen 56) in Chloroform N-Phenyltriazolindion (PTD), ebenfalls in Chloroform, zugetropft, bis ein rötlicher Farbton der Lösung einen Überschuß an PTD signalisiert. Man läßt einen Tag bei Raumtemperatur stehen, rotiert das Lösungsmittel ab, spült den Rückstand kurz mit Petrolether/Essigester 1 : 1 zur Entfernung des überschüssigen Triazolindions, filtriert ab und löst den Rückstand in siedendem Chloroform. Nach dem Abkühlen setzt man so lange Petrolether/Essigester 1 : 1 zu, bis eine leichte Trübung der Lösung einsetzt. Es kristallisiert ein weißes Pulver, das Bisaddukt 122.

Ausbeute: 464 mg (77% d. Th. bzgl. 56)
Schmp.: zw. 180°C und 210°C Zersetzung



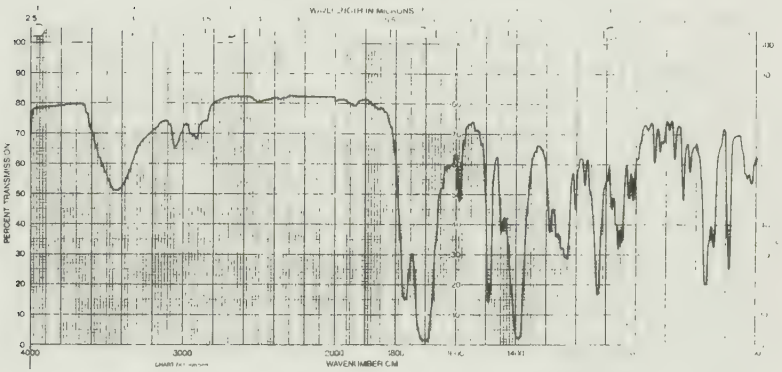
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 2,11 (dd, 1H, 17-H), 2,16 (ddd, 1H, 17´-H, zusammen mit 17-H AB-System), 2,70 (dtbr, 1H, 18´-H), 3,30 (dt, 1H, 18-H), 5,20 (sbr, 1H, 4-H), 5,28 (dt, 1H, 1-H), 5,65 (dt, 1H, 10-H), 6,40 (dd, 1H, 2-H) und 7,45 (m, 10H, Aromaten)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 44,4 (C-18), 48,6 (C-17), 57,6 (C-4), 59,4 (C-10), 69,1 (C-1), 82,3 (C-11), 124,0 (C-2), 125,2/125,4 (o-C der beiden Phenylringe), 128,7/128,8 (p-C-Atome der Phenylringe), 129,3/129,4 (m-C-Atome der Phenylringe), 131,1/131,2 (quartäre C-Atome der Phenylringe), 152,1 (C-3), 155,3/155,5/157,3/157,5 (Carbonyl-C-Atome)

Massenspektrum (FD): m/e = 454 (100%), Molekülionpeak $M^{+\cdot}$
m/e = 279 (62%), M-PTD^{+}

Elementaranalyse: $C_{24}H_{18}N_6O_4$ (454,4)
ber.: C 63,4% H 4,0% N 18,5% O 14,1%
gef.: C 62,0% H 3,7% N 18,5% O 15,8%

IR-Spektrum (KBr): 3050 cm^{-1} (aromat. C-H-Valenzschw.), 2920 cm^{-1} (C-H-Valenzschw.), 1770 cm^{-1} und 1700 cm^{-1} (Absorptionen d. Carbonylgruppen), 760 u. 680 cm^{-1} (monosubst. Aromat)



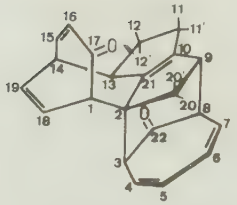
2.10 Addition von Tropon 123 an 1,2-Dihydropentalen 53

2.10.1 Synthese des Bisadduktes 126

123 mg (1,2 mMol) 1,2-Dihydropentalen in Benzol werden mit Tropon versetzt und unter gelegentlicher DC-Kontrolle am Rückfluß erhitzt. Man gibt so lange Tropon zu, bis alles 1,2-Dihydropentalen abreagiert hat (etwa 40 Stunden). Die nach dem Abrotieren übrigbleibende Rohmasse wird aus Chloroform/n-Pentan 1 : 20 umkristallisiert.

Ausbeute: 288 mg (76% d. Th. bzgl. 53)

Schmp.: 181°C (Z)



^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1,39 (ddt, 1H, 20´-H), 1,66 (m, 1H, 12´-H), 2,05 (m, 1H, 11´-H), 2,07 (d, 1H, 20-H), 2,19 (m, 2H, 11-H u. 12-H), 2,81 (m, 1H, 13-H), 2,89 (tbr, 1H, 9-H), 3,15 (dt, 1H, 1-H), 3,17 (dd, 1H, 8-H), 3,26 (tdd, 1H, 14-H), 3,33 (ddd, 1H, 3-H), 5,66 (dd, 1H, 4-H), 5,67 (dd, 1H, 7-H), 5,88 (ddd, 1H, 18-H), 6,01 (dd, 1H, 16-H), 6,04 (dd, 1H, 5-H)*, 6,10 (dd, 1H, 6-H)*, 6,37 (dd, 1H, 19-H) und 6,56 (dd, 1H, 15-H)

5-H und 6-H sind nicht eindeutig zugeordnet

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 27,8 (C-11), 32,7 (C-12), 40,4 (C-20), 41,5 (C-14), 43,7 (C-13), 45,7 (C-9), 54,9 (C-2), 55,0 (C-3), 56,6 (C-1), 57,4 (C-8), 125,1 (C-18), 125,6 (C-4)*, 126,7 (C-7)*, 128,3 (C-5)*, 128,4 (C-6)*, 133,5 (C-16), 138,4 (C-19), 147,3 (C-15), 149,7 (C-10), 151,5 (C-21), 196,0 (C-17) und 206,8 (C-22)

Die Paare C-4/7 und C-5/6 sind nicht eindeutig zugeordnet

Massenspektrum: (EI) 100°C m/e = 316 (42%), Molekülionpeak $M^{+\bullet}$; m/e = 210 (98%), M-Tropon$]^{+\bullet}$; m/e = 193 (35%), 182 (39%), 165 (52%),

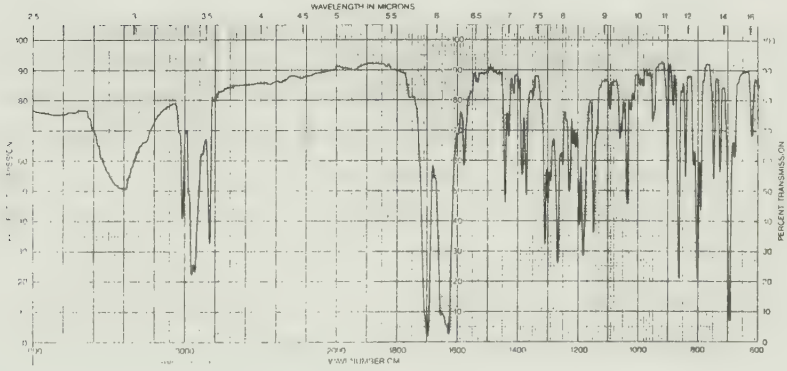
153 (39%), 141 (25%), 130 (47%), 115 (53%), 104 (45%), Segmentierung des verbleiben-den Tropons um O, CO und CH_x-Einheiten bis zum vollständigen Abbau des zweiten Troponmoleküls; m/e = 107 (100%), Tropon + $H^{\urcorner +\cdot}$; m/e = 78 (47%), Tropon - $CO^{\urcorner +\cdot}$

Elementaranalyse: $C_{22}H_{20}O_2$ (316,4)

ber.: C 83,5% H 6,4% O 10,1%

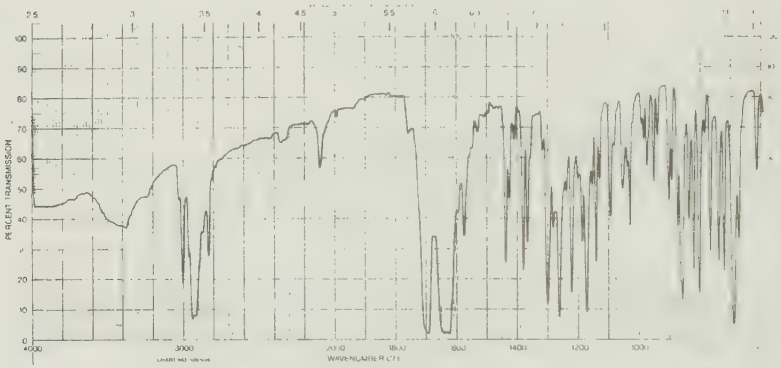
gef.: C 83,2% H 6,4% O 10,4%

IR-Spektrum (KBr): 3020 cm^{-1} (olef. C-H-Valenzschw.), 2920 cm^{-1} (C-H-Valenzschw.), 1690 cm^{-1} (C=O-Valenzschw. des gesättigten Ketons), 1640 cm^{-1} (C=O-Valenzschw. des α,β - ungesättigten Ketons zusammen mit der C=C-Valenzschw. dieses Ketons)



Verwendet man 3-Deuterio-1,2-dihydropentalen, so erhält man in Position 13 deuteriertes Bisaddukt 126.

IR-Spektrum (KBr) der deuterierten Spezies: zusätzlich bei 2100 cm^{-1} C-D-Valenzschw.

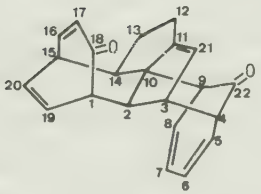


9.10.2 Synthese des Bisadduktes 127

98 mg (0,9 mMol) 1,2-Dihydropentalen 53 in 25 ml n-Pentan werden bei Raumtemperatur mit 212 mg (2 mMol) Tropon 123 in 25 ml Ether versetzt. Man läßt unter gelegentlicher DC-Kontrolle bei Raumtemperatur stehen. Wenn alles 1,2-Dihydropentalen abreagiert hat (ca. 4 Wochen), wird abrotiert und der Rückstand aus Chloroform/n-Pentan 1 : 20 umkristallisiert.

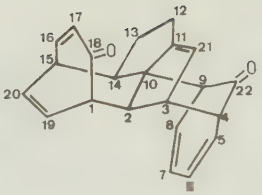
Ausbeute: 194 mg (68% d. Th. bzgl. 53)

Schmp.: 156°C



^{1}H-NMR (in $CDCl_3$ und in C_6D_6): δ =

$CDCl_3$	C_6D_6
2,03 (m, 2H, 13-H u. 14-H)	1,30 (dd, 1H, 13-H)
2,21 (m, 2H, 12-H)	1,38 (dd, 1H, 14-H)
2,53 (m, 1H, 13-H)	1,80 (m, 1H, 13-H)
2,98 (d, 1H, 2-H)	1,91 (m, 2H, 12-H)
3,03 (dd, 1H, 9-H)	2,30 (ddd, 1H,15-H)
3,13 (ddt, 1H, 1-H)	2,90 (d, 1H, 2-H)
3,17 (ddd, 1H, 15-H)	2,95 (dd, 1H, 9-H)
3,28 (t, 1H, 3-H)	3,07 (ddt, 1H, 1-H)
3,32 (dt, 1H, 4-H)	3,11 (t, 1H, 3-H)
5,09 (dt, 1H, 21-H)	3,16 (dt, 1H, 4-H)
5,65 (dd, 1H, 8-H)	4,93 (ddd, 1H, 21-H)
5,70 (dd, 1H, 5-H)	5,32 (dd, 1H, 8-H)
5,89 (dd, 1H, 17-H)	5,35 (dd, 1H, 5-H)
5,98 (ddd, 1H, 19-H)	5,59 (ddd, 1H, 19-H)
6,02 (dd, 1H, 7-H)	5,69 (ddd, 1H, 20-H)
6,09 (dd, 1H, 6-H)	5,71 (dd, 1H, 7-H)
6,16 (ddd, 1H, 20-H)	5,82 (dd, 1H, 6-H)
6,89 (dd, 1H, 16-H)	5,88 (dd, 1H, 17-H)
	6,08 (dd, 1H, 16-H)

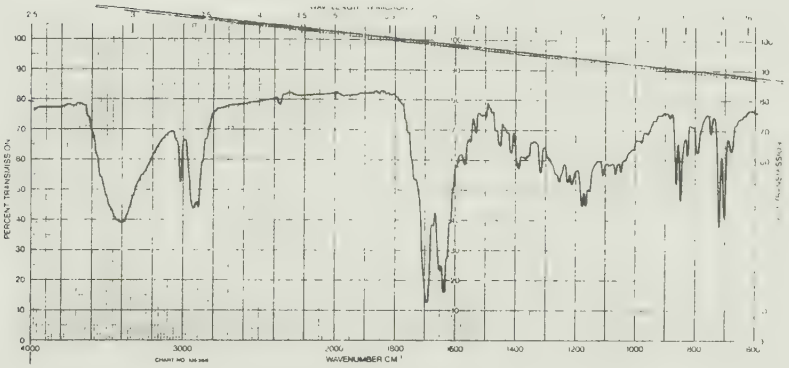


^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 22,7 (C-12), 34,7 (C-13), 38,7 (C-2), 42,9 (C-14), 45,9 (C-15), 54,8 (C-3), 59,0 (C-9), 59,5 (C-1), 59,9 (C-4), 63,2 (C-10), 118,6 (C-21), 126,8 (C-8)*, 127,1 (C-5)*, 128,5 (C-7)*, 128,6 (C-6)*, 129,7 (C-19), 135,0 (C-17)*, 135,1 (C-20)*, 147,7 (C-16), 158,3 (C-11), 198,0 (C-18) und 207,4 (C-22)
C-5/8, C-6/7 und C-17/20 konnten nicht eindeutig festgelegt werden

Massenspektrum: (EI) m/e = 316 (5%), Molekülionpeak $M^{+\cdot}$; m/e = 209,9 (34%), M - Tropon$^{+\cdot}$; m/e = 193,0 (5%), 181,9 (3%), 164,9 (9%), 152,0 (7%), 141,0 (4%), 129,0 (3%), 115,0 (12%), 104,0 (100%), Segmentierung des verbleibenden Tropons um O, CO und CH_x-Einheiten bis zum vollständigen Abbau des zweiten Troponmoleküls. Das zuerst abgespaltene Tropon bildet praktisch einen zweiten Basispeak (99%) bei m/e = 107, Tropon + $H^{+\cdot}$; m/e = 78 (42%), Tropon - $CO^{+\cdot}$

Elementaranalyse: $C_{22}H_{20}O_2$ (316,4)
ber.: C 83,5% H 6,4% O 10,1%
gef.: C 82,8% H 6,4% O 10,8%

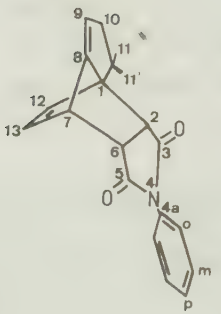
IR-Spektrum (KBr): 3020 cm^{-1} (olef. C-H-Valenzschw.), 2940 cm^{-1} (C-H-Valenzschw.), 1700 cm^{-1} (C=O-Valenzschw. des ges. Ketons), 1640 cm^{-1} (C=O-Valenzschw. des α,β- ungesättigten Ketons)



9.11 Addition von N-Phenylmaleinimid 128 an 1,2-Dihydropentalen 53 zum Addukt 129

114 mg (1,1 mMol) 1,2-Dihydropentalen in 25 ml Benzol werden mit 200 mg (1,2 mMol) N-Phenylmaleinimid in 25 ml Benzol versetzt. Man läßt bei Raumtemperatur stehen, bis kein 1,2-Dihydropentalen mehr vorhanden ist (DC-Kontrolle, etwa 5 Tage). Nach dem Abrotieren wird der Rückstand aus Chloroform/n-Pentan 1 : 25 umkristallisiert.

Ausbeute: 265 mg (87% d. Th. bzgl. 53)
Schmp.: 144°C



^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 2,15 (ddd, 1H, 11-H), 2,34 (ddd, 1H, 11'-H), 2,74 (m, 2H, 10-H), 3,08 (d, 1H, 2-H), 3,60 (dd, 1H, 6-H), 3,83 (dt, 1H, 7-H), 4,79 (t, 1H, 9-H), 6,34 (d, 2H, 12-H u. 13-H), 7,13 (dm, 2H, o-H des Phenylrestes), 7,34 (tt, 1H, p-H des Phenylringes) und 7,41 (tm, 2H, m-H des Phenylrestes)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 24,9 (C-11), 37,5 (C-10), 42,0 (C-6), 49,0 (C-2), 49,5 (C-7), 69,6 (C-1), 105,3 (C-9), 126,6 (C-o-Phenyl), 128,5 (C-p-Phenyl), 129,0 (C-m-Phenyl), 132,1 (C-4a), 135,0 (C-12)*, 138,1 (C-13)*, 158,9 (C-8), 175,6 (C-5)* und 175,8 (C-3)*

C-12/13 und C-3/5 können nicht eindeutig zugeordnet werden

Massenspektrum: (EI) 110°C m/e = 277 (25%), Molekülionpeak $M^{+\bullet}$; m/e = 173 (12%), N-Phenylmaleinimid$^{+\bullet}$; m/e = 104 (100%), M - N-Phenylmaleinimid^{+} (= Dihydropentalen);

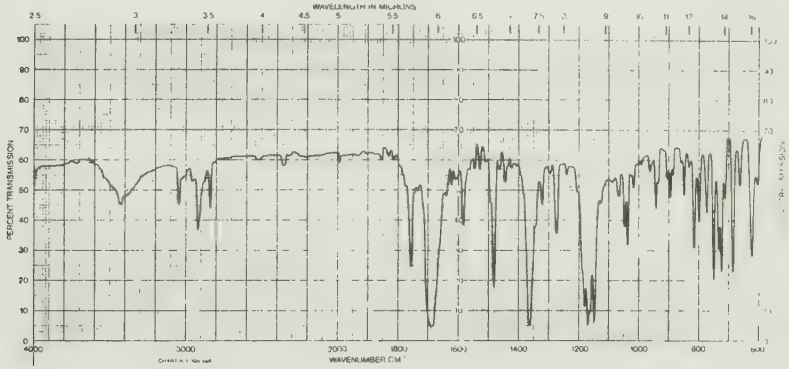
m/e = 91 (14%), $C_6H_5NH^{\neg 1+\bullet}$; m/e = 78 (62%), $C_6H_6^{\neg 1+}$

Elementaranalyse: $C_{18}H_{15}NO_2$ (277,3)

ber.: C 78,0% H 5,5% N 5,1% O 11,5%

gef.: C 77,8% H 5,6% N 5,1% O 11,8%

IR-Spektrum (KBr): 3040 cm^{-1} (aromat. und olef. C-H-Valenzschw.), 2920 cm^{-1} (C-H-Valenzschw.), 1755 und 1690 cm^{-1} (C=O-Valenzschw. in 5-Ringamiden)



9.12 Addition von Tetracyclon 130 an 1,2-Dihydropentalen 53 zum Addukt 131

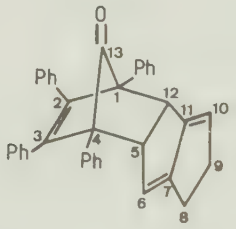
76 mg (0,7 mMol) 1,2-Dihydropentalen und 281 mg (1,4 mMol) Tetracyclon werden in THF am Rückfluß gekocht. Nach 70 Stunden ist fast alles 1,2-Dihydropentalen verschwunden (DC-Kontrolle) und die Reaktion wird

abgebrochen. Das Addukt 131 wird auf einer Kieselgelsäule (60x2 cm, Petrolether/Toluol 1 : 3) von den Ausgangsprodukten abgetrennt.

Durch Verwendung von $LiAlD_4$ anstelle von $LiAlH_4$ erhält man das in 10-Stellung deuterierte Addukt.

Ausbeute: 178 mg (52% d. Th. bzgl. 53)

Schmp.: 198°C (Z)



^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 2,48 (m, 2H, 8-H), 2,80 (m, 2H, 9-H), 3,98 (dq, 1H, 12-H), 4,58 (dbr, 1H, 5-H), 5,56 (sbr, 1H, 10-H), 5,58 (sbr, 1H, 6-H), 6,70 (m, 4H, aromat. H), 6,92 (m, 6H, aromat. H) und 7,39 (m, 10H, aromat. H)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 22,7 (C-8), 37,2 (C-9), 40,9 (C-5), 58,4 (C-12), 66,4 (C-1)*, 66,6 (C-4)*, 116,6 (C-6), 124,1 (C-10), 126,4/126,5/127,1 (p-C-Atome der Phenylreste), 127,0/127,2/128,1 (m-C-Atome der Phenylreste), 129,7/130,2/130,5/130,5/130,6 (o-C-Atome der Phenylringe), 135,0/135,2/135,5 (quartäre C-Atome der Phenylreste), 141,0 (C-2)*, 142,1 (C-3)*, 154,4 (C-7), 164,2 (C-11) und 201,4 (C-13)

C-1/4 und C-2/3 sind nicht eindeutig zugeordnet

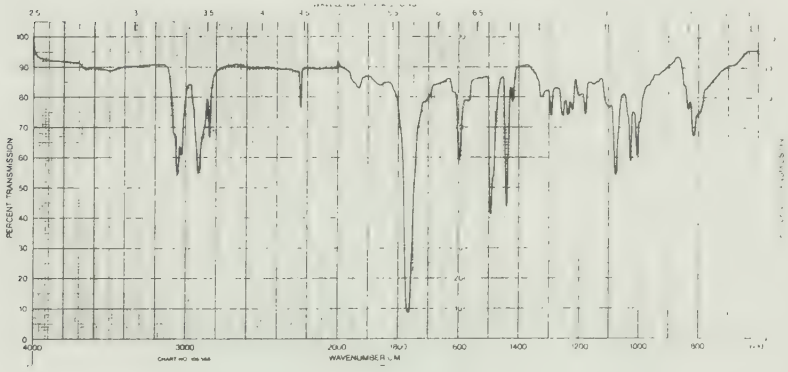
Massenspektrum: (EI) m/e = 488 (3%), Molekülionpeak $M^{+\bullet}$; m/e = 385 (5%), $M - CO^{+\bullet}$; m/e = 383 (100%), $M - C_8H_8^{+\bullet}$; m/e = 356 (17%), Tetracyclon $- CO^{+\bullet}$; m/e = 178 (46%), (Tetracyclon $- CO)/2^{+}$; m/e = 104 (20%), $C_8H_8^{+}$

Elementaranalyse: $C_{37}H_{28}O$ (488,6)

ber.: C 91,0% H 5,8% O 3,3%

gef.: C 91,2% H 5,2% O 3,6%

IR-Spektrum ($CDCl_3$, 0,2 mm): 3040 cm^{-1}, (aromat. C-H-Valenzschw.), 2920 cm^{-1} (C-H-Valenzschw.), 1770 cm^{-1} (C=O-Valenzschw. in Fünfringketonen)



10. Literaturverzeichnis

1) Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie
4. Auflage, Band 22, Verlag Chemie - Deerfield Beach, Florida - Basel 1982

2) Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie
3. Auflage, Band 16, Urban & Schwarzenberg München - Berlin 1965

3) R.Willstätter, E.Waser
Chem. Ber. 44, 3423 (1911)

4) W.Reppe
Modern Plastics 23, 169, 218, 228 (1946)

5) K.K.Georgieff, W.T.Cave, K.G.Blaikie
J. Am. Chem. Soc. 76, 5494 (1954)

6) J.A.Nieuwland, W.S.Calcott, F.B.Downing, A.S. Carter
J. Am. Chem. Soc. 53, 4197 (1931)

7) M.A.Sevin, W.Chodkiewicz, P.Cadiot
Tetrahedron Lett. 1965, 1953
sowie Bull. Soc. Chim. France 1964, 441

8) K.Schulze, U.Pfüller, F.J.Strüber, M.Mühlstädt
J. Prakt. Chem. 311, 153 (1969)

9) trans-7: F.Sondheimer, Y.Gaoni
J. Am. Chem. Soc. 83, 4863 (1961)
cis-7: D.A.Ben-Efraim, F.Sondheimer
Tetrahedron Lett. 1963, 313

10) Y.Gaoni, C.C.Leznoff, F.Sondheimer
J. Am. Chem. Soc. 90, 4940 (1968)

11) L.Skatteboel
Tetrahedron 21, 1357 (1965)

12) A.A.Petrov, K.A.Moldova
Zh. Obsch. Khim. 32, 3510 (1962)
CA 58, 12 412a

13) A.N.Patel
Zh. Org. Khim. 13, 2226 (1977)
CA 88, 50 207k

14) B.E.Looker, F.Sondheimer
Tetrahedron 27, 2567 (1971)

15) A.V.Mushegyan et al.
Arm. Khim. Zh. 28, 672 (1975)
CA 84, 16 675u

16) M.Hanack, W.Holweger
J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1981, 713

17) U.H.Brinker, I.Fleischhauer
Tetrahedron 37, 4495 (1981)

18) J.Zountsas, M.Kreuzer, H.Meier
Angew. Chem. 95, 638 (1983)
Angew. Chem. Suppl. 1983, 851

19) H.Meier, N.Hanold, H.Kolshorn
Angew. Chem. 94, 67 (1982)

20) H.Meier, T.Echter
Angew. Chem. 94, 68 (1982)

21) H.Meier, T.Echter, H.Petersen
Angew. Chem. 90, 997 (1978)

22) N.Hanold, T.Molz, H.Meier
Angew. Chem. 94, 921 (1982)
Angew. Chem. Suppl. 1982, 2050

23) E.Kloster-Jensen, J.Wirz
Angew. Chem. 85, 723 (1973)

24) a) W.E.von Doering
U. S. Dept. Com., Office Tech. Serv. PB
Rept. 147, 858 (1958)
CA 55, 25 894i
b) W.E.von Doering, D.W.Wiley
Tetrahedron 11, 183 (1960)
c) M.Neuenschwander, W.K.Schenk
Chimia 26, 194 (1972)

25) A.D.Petrov, A.V.Kulikova
Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk
1952,763
CA 47, 5 905h

26) P.König
Dissertation Tübingen 1984

27) M.Christl, M.Lechner
Angew. Chem. 87, 815 (1975)

28) a) H.J.Hagemeyer jr.,
U. S. 2,481 - 742 (1942)
CA 44, P 4 504c
b) L.A.Errede, B.F.Landrum
J. Am. Chem. Soc. 79, 4952 (1957)

29) J.B.Farmer, D.G.H.Marsden, F.P.Lossing
J. Chem. Phys. 23, 403 (1955)

30) N.Nakamura
Chem. Lett. 1983, 1795

31) M.Neuenschwander, D.Meuche, H.Schaltegger
Helv. Chim. Acta 46, 1760 (1963)

32) a) H.Schaltegger, M.Neuenschwander
Chimia 16, 231 (1962)
b) R.D.Miller, D.Kaufmann
J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1978, 496

33) A.J. Hubert, H.Reimlinger
J. Chem. Soc., C 1968, 606

34) P.Blickle, H.Hopf
Tetrahedron Lett. 1978, 449

35) a) G.W.Griffin, L.J.Peterson
J. Am. Chem. Soc. 84, 3398 (1962)
b) F.A.Miller, F.R.Brown, K.H.Rhee
Spectrochim. Acta 28, 1467 (1972)

36) a) H.B.Dyksta
J. Am. Chem. Soc. 56, 1625 (1934)
b) G.T.Kwiatkowski, D.B.Selley
Tetrahedron Lett. 1968, 3471
L.Eisenhuth, H.Hopf
Chem. Ber. 108, 2635 (1975)

37) L.Eisenhuth, H.Siegel, H.Hopf
Chem. Ber. 114, 3772 (1981)

38) G.Natta, G.Mazzanti, G.Crespi et al.
Atti Congr. Intern. Materie Plastiche 15,235 (1963)
CA 64, 2 255a

39) M.B.D´Amore, R.G.Bergman
J. Am. Chem. Soc. 91, 5694 (1969)

40) N.Hanold
Dissertation Tübingen 1982

41) R.H.Parker, W.M.Jones
Tetrahedron Lett. 25, 1245 (1984)

42) M.Balci, W.M.Jones
J. Am. Chem. Soc. 103, 2874 (1981)

43) H.E.Zimmermann, R.M.Paufler
J. Am. Chem. Soc. 82, 1514 (1960)

44) a) C.H.Cunov
Diss. Abstr. 15, 698 (1955)
b) M.P.Cava, D.R.Napier
J. Am. Chem. Soc. 78, 500 (1956)

45) L.Eisenhuth, H.Hopf
J. Am. Chem. Soc. 96, 5667 (1974)

46) a) W.Reppe, O.Schichting, K.Klager, T.Toepel
Liebigs Ann. Chem. 560, 1 (1948)
b) G.J.Fonken
Chem. Ind. 1963, 1625

47) L.M.Bee, P.J.Garrat, M.M.Mansuri
J. Am. Chem. Soc. 102, 7076 (1980)

48) K.Hafner, R.Kaiser
Angew. Chem. 82, 877 (1970)
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 9, 892 (1970)

49) T.J.Katz, M.Rosenberger
J. Am. Chem. Soc. 84, 865 (1962)

50) M.S.Baird, C.B.Reese
Tetrahedron Lett. 1976, 2895

51) G.W.Klumpp, J.Stapersma
J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1980, 670

52) R.G.Bergman, V.J.Rajadhyaksha
J. Am. Chem. Soc. 92, 2163 (1970)

53) R.W.Hoffmann, R.Schüttler, W.Schäfer, A.Schweig
Angew. Chem. 84, 533 (1972)
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 11, 512 (1972)

54) F.R.Farr, N.L.Bauld
J. Am. Chem. Soc. 92, 6695 (1970)

55) M.Christl, R.Lang
J. Am. Chem. Soc. 104, 4494 (1982)

56) H.E.Zimmerman, G.L.Grunewald
J. Am. Chem. Soc. 88, 183 (1966)

57) F.Lanzendörfer, M.Christl
Angew. Chem. 95, 896 (1983)

58) J.Meinwald, H.Tsuruta
J. Am. Chem. Soc. 91, 5877 (1969)

59) M.Avram, G.Mateescu, I.G.Dinulescu et al.
Tetrahedron Lett. 1961, 21

60) L.A.Paquette, M.J.Broadhurst
J. Org. Chem. 38, 1893 (1973)

61) G.E.Cream, L.R.Smith, J.Meinwald
J. Org. Chem. 39, 3461 (1974)

62) G.W.Klumpp, J.Stapersma
Tetrahedron Lett. 1977, 747

63) L.Cassar, P.E.Eaton, J.Halpern
J. Am. Chem. Soc. 92, 6366 (1970)

64) P.E.Eaton, T.W.Cole jr.
J. Am. Chem. Soc. 86, 3157 (1964)

65) R.D.Miller, M.Schneider
Tetrahedron Lett. 1975, 1557

66) R.D.Miller, D.Kaufman, J.J.Mayerle
J. Am. Chem. Soc. 99, 8511 (1977)

67) F.C.Peelen, G.G.A.Rietveld, I.J.Londheer, W.H.De Wolf, F.Bickelhaupt
Tetrahedron Lett. 1974, 2813

68) K.Müller
Angew. Chem. 92, 1 (1980)

69) R.F.C.Brown,
"Pyrolytic Methods in Organic Chemistry", Academic Press, New York 1980

70) E.Hedaya
Acc. Chem. Res. 2, 367 (1969)

71) H.J.Hageman, U.E.Wiersum
Chem. Britain 9, 206 (1973)

72) G.Seybold
Angew. Chem. 89, 377 (1977)

73) C.Wentrup
Chimia 31, 258 (1977)

74) L.T.Scott, M.Jones jr.
Chem. Rev. 72, 181 (1972)

75) L.A.Paquette, R.K.Russel, R.E.Winegard jr.
Tetrahedron Lett. 1973, 1713

76) J.Stapersma, I.D.C.Rood, G.W.Klumpp
Tetrahedron 38, 2201 (1982)

77) L.R.Smith, G.E.Gream, J.Meinwald
J. Org. Chem. 42, 827 (1977)

78) H.D.Martin, P.Pföhler, T.Urbanek, R.Walsh
Chem. Ber. 116, 1415 (1983)

79) D.Dudek, K.Glänzer, J.Troe
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 83, 776, 788 (1979)

80) J.J.Gajewski, C.J.Cavender
Tetrahedron Lett. 1971, 1057

81) M.Jones jr., L.O.Schwab
J. Am. Chem. Soc. 90, 6549 (1968)

82) L.Trabert, H.Hopf
Liebigs Ann. Chem. 1980, 1786

83) H.D.Martin, T.Urbanek, R.Braun, R.Walsh
Int. J. Chem. Kinet. 16, 117 (1984)

84) a) P.K.Freeman, R.S.Raghavan, D.G.Kuper
J. Am. Chem. Soc. 93, 5288 (1971)
b) S.Murahashi, K.Okumura, Y.Maeda et al.
Bull. Chem. Soc. Jpn. 47, 2420 (1974)
c) L.Eisenhuth, H.Hopf
Tetrahedron Lett. 1976, 1265
d) P.K.Freeman, T.A.Hardy et al.
J. Org. Chem. 42, 3882 (1977)

85) a) G.N.Fickes, C.B.Rose
J. Org. Chem. 37, 2898 (1972)
b) K.Okumura, S.-I.Murahashi
Tetrahedron Lett. 1977, 3281

c) U.H.Brinker, L.König
Chem. Ber. 116, 894 (1983)

86) a) W.E.von Doering, W.R.Roth
Tetrahedron 19, 715 (1963)
b) J.E.Baldwin, M.S.Kaplan
J. Am. Chem. Soc. 93, 3969 (1971)
c) M.Nee, J.D.Roberts
J. Org. Chem. 46, 67 (1981)
d) J. Japenga, M.Kool, G.W.Klumpp
Tetrahedron Lett. 1974, 3805
e) L.A.Paquette, G.H.Birnberg
J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1973, 129
f) M.J.Goldstein, T.T.Wenzel, G.Whittaker, S.F.Yates
J. Am. Chem. Soc. 104, 2669 (1982)

87) a) W.R.Roth, B.Peltzer
Liebigs Ann. Chem. 685, 56 (1965)
b) P.K.Freeman, T.D.Ziebarth
J. Org. Chem. 38, 3635 (1973)
c) J.K.Whitesell, R.S.Matthews
J. Org. Chem. 42, 3837 (1977)

88) K.H.Holm, L.Skatteboel
Tetrahedron Lett. 1977, 2347

89) C.T.Blood, R.P.Linstead
J. Chem. Soc. 1952, 2255

90) O.Süs, K.Möller
Liebigs Ann. Chem. 593, 91 (1956)

91) a) A.de Meijere, L.U.Meyer
Chem. Ber. 110, 2561 (1977)
b)sowie
Angew. Chem. 85, 908 (1973)
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 858 (1973)

92) a) E.Cioranescu, A.Bucur, G.Mihai, G.Mateescu, C.D.Nenitzescu
Chem. Ber. 95, 2325 (1962)
b) E.le Goff
J. Am. Chem. Soc. 84, 3975 (1962)

93) R.Bloch, R.A.Marty, P.de Mayo
J. Am. Chem. Soc. 93, 3071 (1971)

94) a) T.H.Coffield, K.G.Ihrmann, W.Burns
J. Am. Chem. Soc. 82, 1251 (1960)
b) A.Modiano, M.Cais
Tetrahedron Lett. 1960, 31
c) T.H.Coffield, K.G.Ihrmann, W.Burns
J. Am. Chem. Soc. 82, 4209 (1960)
d) R.Riemschneider
Z. Naturforsch. 16b, 759 (1961)

95) a) T.J.Katz, M.Rosenberger
J. Am. Chem. Soc. 85, 2030 (1963)
b) D.F.Hunt, J.W.Russell
J. Organomet. Chem. 104, 373 (1976)
c) T.S.Abram, W.E.Watts
J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1977, 1527
d) W.Crawford, W.E.Watts
J. Organomet. Chem. 185, 443 (1980)

96) J.J.Mrowca
Diss. Abstr. B27, 1097 (1966)
CA 66, 46 473x

97) U.Burger, B.Bernard
Helv. Chim. Acta 66, 60 (1983)

98) S.A.R.Knox, R.J.McKinney, F.G.A.Stone
J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1980, 235

99) P.J.van Vuuren
Dissertation, Cornell University, Ithaca (1970)
Diss. Abstr. 31B, 7201 (1971)

100) M.J.S.Dewar, W.Thiel
J. Am. Chem. Soc. 99, 4907 (1977)

101) K.Kovaĉević, Z.B.Maksic, A.Mogus-Milanković
Croat. Chem. Acta 57, 187 (1984)

102) H.Iwamura, K.Morio, T.L.Kuni
J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1971, 1408

103) B.D.Kybett, S.Corroll, P.Natalis, D.W.Bonnell,
J.L.Margrave, J.L.Franklin
J. Am. Chem. Soc. 88, 626 (1966)

104) N.L.Allinger
J. Am. Chem. Soc. 99, 8127 (1977)

105) R.C.Bingham, M.J.S.Dewar, D.H.Lo
J. Am. Chem. Soc. 97, 1294 (1975)

106) H.Baumann
J. Am. Chem. Soc. 100, 7196 (1978)

107) M.Rubio, A.G.Hernandez, J.P.Daudey, R.R.Cetina
J. Org. Chem. 45, 150 (1980)

108) E.Osawa, K.Aigami, Y.Inamoto
J. Org. Chem. 42, 2621 (1977)

109) R.O.Angus jr., M.W.Schmidt, R.P.Johnson
J. Am. Chem. Soc. 107, 532 (1985)

110) H.Kolshorn, H.Meier
Chem. Ber. 118, 176 (1985)

111) R.W.Alder, W.Grimme
Tetrahedron 37, 1809 (1981)

112) H.Iwamura, H.Kihara
Bull. Chem. Soc. Jpn. 48, 512 (1975)

113) L.S.Miller, K.Grohmann, J.J.Dannenberg
J. Am. Chem. Soc. 105, 6862 (1983)

114) N.L.Allinger, Y.H.Yuh
Pure Appl. Chem. 55, 191 (1983)

115) D.Wilhelm, T.Clark, P.von Ragué-Schleyer,
A.G.Davies
J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1984, 558

116) W.R.Roth, B.P.Scholz
Chem. Ber. 114, 3741 (1981)

117) H.J.Lindner
Tetrahedron 37, 535 (1981)

118) W.J.Hehre
J. Am. Chem. Soc. 103, 6308 (1981)

119) J.Kao, N.L.Allinger
J. Am. Chem. Soc. 99, 975 (1977)

120) R.L.Disch, J.M.Schulman, M.L.Sabio
J. Am. Chem. Soc. 107, 1904 (1985)

121) C.Jaime, E.Osawa
Tetrahedron 39, 2769 (1983)

122) K.Hafner, R.Kaiser
Ger. Offen. 2, 050, 404
CA 77, P 34 034w

123) R.Kaiser
Dissertation Darmstadt 1972

124) J.C.Sauer
Org. Synth. 36, 60 (1956)
in Org. Synth. Coll. Vol. IV, 813

125) F.Wille, L.Saffer
Liebigs Ann. Chem. 568, 34 (1950)

126) D.Bürgi, A.Sterchi, M.Neuenschwander
Helv. Chim. Acta 60, 2195 (1977)

127) F.Wille, F.Knörr
Chem. Ber. 85, 841 (1952)

128) R.Hollenstein, W.von Philipsborn, R.Vögeli, M.Neuenschwander
Helv. Chim. Acta 56, 847 (1973)

129) M.Hesse, H.Meier, B.Zeeh
Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie
Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1979

130) H.-D.Martin, T.Urbanek, P.Pföhler, R.Walsh
J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1985, 964

131) H.-D.Martin, T.Urbanek, R.Walsh
J. Am. Chem. Soc. 107, 5532 (1985)

132) G.W.Spangler
Chem. Rev. 76, 187 (1976)

133) E.Hedaya, R.D.Miller, D.W.McNeil, P.F.D'Angelo, P.Schissel
J. Am. Chem. Soc. 91, 1875 (1969)

134) U.H.Brinker, I.Fleischhauer
Angew. Chem. 92, 314 (1980)

135) S.Murahashi, K.Okumura, T.Naota, S.Nagase
J. Am. Chem. Soc. 104, 2466 (1982)

136) U.H.Brinker, L.König
Chem. Lett. 1984, 45

137) T.J.Katz, M.Rosenberger, R.K.O'Hara
J. Am. Chem. Soc. 86, 249 (1964)

138) N.B.Kazennova, Yu.A.Ustynyuk, N.A.Ustynyuk
CA 102, 220 496f (1984)

139) Pretsch, Clerc, Seibl, Simon
Strukturaufklärung organischer Verbindungen
Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York 1976

140) a) J.Meinwald, D.Schmidt
J. Am. Chem. Soc. 91, 5877 (1969)
b) H.E.Zimmermann, J.D.Robbins, J.Schantl
J. Am. Chem. Soc. 91, 5878 (1969)

141) L.A.Scott, M.Jones jr.
Chem. Rev. 72, 186 (1972)

142) W.R.Roth
Tetrahedron Lett. 1964, 1009

143) M.L.Hefferan, A.J.Jones
J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1966, 120

144) J.K.Whitesell, R.S.Matthews
J. Org. Chem. 42, 3878 (1977)

145) A.Mielert, C.Braig, J.Sauer, J.Martelli, R.Sustmann
Liebigs Ann. Chem. 1980, 954

146) R.Sustmann, R.Schubert
Angew. Chem. 84, 888 (1972)

147) J.Fleischhauer, A.N.Asaad, W.Schleker, H.-D.Schorf
Liebigs Ann. Chem. 1981, 306

148) a) K.N.Houk, L.J.Luskus, N.S.Bhacca
J. Am. Chem. Soc. 92, 6392 (1970)
b) N.S.Bhacca, L.J.Luskus, K.N.Houk
J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1971, 109
c) K.N.Houk, L.J.Luskus, N.S.Bhacca
Tetrahedron Lett. 1972, 2297
d) H.R.Pfaendler, H.Tanida
Helv. Chim. Acta 56, 543 (1973)

149) Ian Fleming
Grenzorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen
Verlag Chemie Weinheim, New York 1979

150) H.-O.Kalinowski, S.Berger, S.Braun
^{13}C-NMR-Spektroskopie
Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York 1984

151) K.N.Houk, L.J.Luskus
J. Org. Chem. 38, 3836 (1973)

Meine akademische Ausbildung verdanke ich:

M. Baumann, E. Bayer, W. Braun, M. Brendle, G. Gauglitz, F. Gönnenwein, G. Häfelinger, H. Hagenmaier, M. Hanack, V. Hoffmann, G. Jung, S. Kemmler-Sack, D. Krug, U. Kunze, E. Lindner, I.-P. Lorenz, H. Meier, H. Oberhammer, D. Oelkrug, H. Pauschmann, G. Pausewang, H. Pommer, A. Rieker, W. Rüdorff, W. Rundel, F. F. Seelig, H. Stegmann, J. Strähle, H. Suhr, W. Voelter, W. Zeil, K. P. Zeller.

Lebenslauf

Name: Alfred Pauli

geboren: 28. 03. 1954 in Tuttlingen

Vater: Alfred Pauli, Chirurgiemechaniker

Mutter: Elisabeth Pauli, geb. Lettau, Hausfrau

Ausbildung:

Einschulung 1961

nach bestandener Aufnahmeprüfung am 27. 04. 1965 Übertritt ins math.-nat. Gymnasium Tuttlingen

Abitur am 27. 06. 1973, anschließend

15 Monate Wehrdienst

Entlassung am 30. 09. 1974 als Fähnrich. d. R.

Immatrikulation am 10. 09. 1974 an der Universität Tübingen im Fach Chemie/Diplom

Vordiplomprüfung am 22. 12. 1978

Diplom-Hauptprüfung am 01. 07. 1982

Vom Sept. 1982 bis April 1983 Diplomarbeit bei Prof. Dr. H. Meier

Von April 1983 bis Mai 1986 Anfertigung der vorliegenden Dissertation "Synthese und Eigenschaften von Dihydropentalenen" unter Anleitung von Prof. Dr. H. Meier, zunächst am Inst. für Org. Chemie der Universität Tübingen, ab Sept. 1983 am Inst. für Org. Chem. der Universität Mainz.

Seit Okt. 1983 wiss. Angestellter an der Universität Mainz.

Druck und Verarbeitung: Dissertations Druck Darmstadt, Tel. 06151/21353